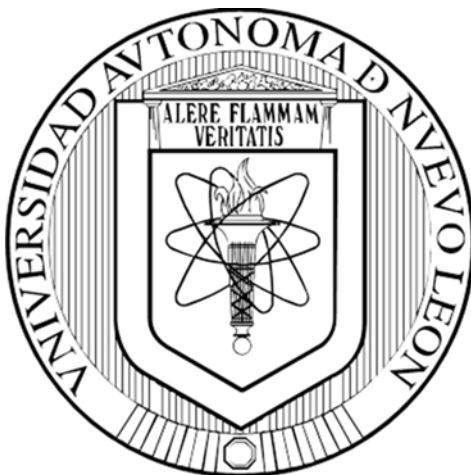


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS DE Au Y Ag PARA EL  
INCREMENTO DE LA ELECTROLUMINISCENCIA DE DIODOS  
ORGÁNICOS EMISORES DE LUZ**

**POR**

**EDGAR ALEJANDRO FERREIRA DOMÍNGUEZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**SEPTIEMBRE, 2019**

**NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS DE AU Y AG PARA EL INCREMENTO  
DE LA ELECTROLUMINISCENCIA DE DIODOS ORGÁNICOS  
EMISORES DE LUZ**

**Aprobación de la Tesis:**

---

**DR. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS**  
Presidente

---

**DR. TOMÁS HERNÁNDEZ GARCÍA**  
Secretario

---

**DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ**  
Vocal

---

**DRA. MA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ**  
Sub-Directora de Posgrado

**NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS DE AU Y AG PARA EL INCREMENTO  
DE LA ELECTROLUMINISCENCIA DE DIODOS ORGÁNICOS  
EMISORES DE LUZ**

**Revisión de la Tesis:**

---

**DRA. MÓNICA TREJO DURÁN**

---

**DR. TOMÁS HERNÁNDEZ GARCÍA**

---

**DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ**

---

**DRA. BLANCA MUÑOZ FLORES**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimientos a CONACYT por la beca otorgada.

A la UANL y a la Facultad de Ciencias Químicas por las instalaciones brindadas para desarrollar una parte del proyecto, así como al Departamento de Estudios Multidisciplinarios de la Universidad de Guanajuato, Campus Irapuato-Salamanca, Sede Yuriria y al Centro de Investigaciones en Óptica.

A la Dra. Mónica por todo su apoyo durante el proyecto y la estancia en Yurira.

Al Dr. Jose Luis Maldonado por recibirme en el CIO y apoyarme con la elaboración de OLEDs.

Al Dr. Alejandro Vázquez por todo su apoyo desde primeros semestres de licenciatura hasta la fecha, se ha convertido en un guía y un amigo para mí.

A los compañeros del #TeamDimas, Gaby, Guty, Fer, Maridely, Abner y el miembro honorario Toby por esas idas a Pistones (y el billar) para hablar de la vida y chismear de todo.

A la banda de Materiales II, Paco, Mario, Monster, Ricardo, Arturo, Roberto y Moi, sin ellos y sus sesiones de graficar no hubiera sobrevivido al posgrado.

A mis compañeritos de generación: Susana, Carlos y Eder.

A mi familia de Yuriria: mamá Paty, Jacqui y Fergie, por sacarme del aburrimiento con los jueves de vino <3.

A Karo, por todo su apoyo emocional y cariño por los casi dos años de la maestría, de verdad, gracias.

A Zizco, mi socio y mejor amigo, esas pláticas discusiones durante el trabajo y el carro que funciona con el poder de la amistad no lo cambiaría por nada <3.

A Diana Gonzales por su gran amistad durante todo este tiempo.

A mis amigos externos de la facultad (o que ya no están aquí), Mi güerita, mi flaca, Ohara, Adry; Gracias por todo.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Problemática energética.....	1
1.2 Dispositivos de iluminación .....	2
1.2.1 Semiconductores inorgánicos .....	3
1.2.2 Diodo emisor de luz .....	6
1.2.3 Semiconductores orgánicos.....	7
1.3 Diodo orgánico emisor de luz.....	9
1.3.1 Funcionamiento de los OLED .....	9
1.3.2 Capa electroluminiscente.....	12
1.3.3 Tris-(8-hidroxiquinolinato) de aluminio .....	14
1.4 Nanopartículas metálicas .....	15
1.4.1 Resonancia de plasmón superficial localizado.....	16
1.4.2 Nanopartículas bimetálicas – tipo núcleo-coraza .....	20
1.4.3 Métodos de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza .....	21
1.5 Incremento de la luminiscencia .....	21
2. ANTECEDENTES .....	23
2.1 Análisis crítico de la literatura.....	27
2.2 Hipótesis.....	28
2.3 Objetivo general .....	28
2.4 Objetivos específicos .....	28
3. MATERIALES Y MÉTODOS .....	30
3.1 Reactivos y equipos .....	30
3.2 Síntesis de nanoesferas.....	31
3.2.1 Síntesis de nanoesferas de oro .....	31

3.2.2 Síntesis nanoesferas núcleo-coraza Au@Ag.....	31
3.4 Preparación de dispositivo .....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
4.1 Síntesis de nanoesferas.....	35
4.1.1 Núcleos de oro S055.....	35
4.1.2 Nanopartículas bimetálicas S055.....	37
4.1.3 Núcleos de oro S100.....	43
4.1.4 Nanopartículas bimetálicas S100.....	46
4.2 Preparación y caracterización del dispositivo.....	56
4.2.1 R-432 como capa activa .....	58
5. CONCLUSIONES.....	67
6. REFERENCIAS.....	69

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Evolución de dispositivos de iluminación y su eficiencia.....	3
2. Representación de combinación de orbitales moleculares y formación de bandas de valencia y conducción. ....	4
3. Esquema de un LED básico.....	7
4. Proceso de excitación y relajación en una molécula orgánica. ....	8
5. Estructura básica de un OLED.....	9
6. Diagrama de transiciones energéticas y proceso de relajación de un electrón excitado.....	11
7. a) Representación gráfica de un OLED multicapa y su b) diagrama de energía correspondiente. ....	12
8. Estructura de Alq3.....	14
9. Espectros de extinción de nanopartículas esféricas de oro (azul) y plata (amarillo). ....	19
10. Espectro de extinción de nanoesferas (azul) y de nanobarras (amarillo) de oro. ....	19
11. Resumen de arquitecturas y eficiencias de los antecedentes presentados. ....	27
12. Estructura de R-432.....	33
13. Arquitectura de los dispositivos finales. ....	34



14. Espectro de extinción de nanoesferas de oro S055.....	36
15. Imagen de SEM de S055 en distintas zonas.....	37
16. Espectro de extinción de nanopartículas bimetálicas S055. ....	38
17. Imagen de SEM de S055 – 25. ....	40
18. Imagen de SEM de S055 – 45. ....	41
19. Imagen de SEM de S055 – 65. ....	42
20. Espectro de extinción de nanoesferas de oro S100.....	44
21. Imágenes de SEM de nanoesferas de oro S100.....	45
22. Espectro de extinción de nanopartículas bimetálicas S100. ....	47
23. Imagen de SEM de S100 – 12. ....	48
24. Imagen de SEM de S100 – 25 ....	49
25. Imagen de SEM de S100 – 50. ....	50
26. Variación de diámetro de partículas respecto a relación Ag/Au. ....	51
27. a) Espectro de EDS sobre b) un cúmulo de nanopartículas bimetálicas. ....	53
28. Mapeo de a) Ag y b) Au y su c) superposición sobre la imagen de estudio. ....	54
29. . Espectro de extinción de mezcla de nanopartículas de Au y de Ag.55	
30. Curva J-V de OLED sin partículas añadidas.....	56
31. Imagen de AFM de PEDOT:PSS, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie.....	57
32. Imagen de AFM de PEDOT:PSS Alq3, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie.....	58
33. Espectro de absorción de película de R-432. ....	59

34. Espectro de emisión de R-432 excitado con 405 nm .....	60
35. Imagen de SEM de nanopartículas bimetálicas embebidas en matriz de PEDOT:PSS depositado por spin-coating.....	61
36. Imagen de AFM de PEDOT:PSS+NP R-432, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie. ....	61
37. Curvas J-V de OLEDs con R-432 como capa activa.....	63
38. Curva L-V de OLEDs con R-432 como capa activa. ....	63
39. Curvas eficiencia luminosa - V de OLEDs con R-432 como capa activa.....	65

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
I. Clasificación de materiales según su valor de band gap .....	4
II. Valores de X para la síntesis de nanoesferas bimetálicas .....	32
III. Valores de X para síntesis S100 .....	43
IV. Etiquetas empleadas para gráficas de OLEDs.....	62

## NOMENCLATURA

LED	Diodo Emisor de Luz
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz
Alq3	Tris-(8-hidroxiquinolato) de aluminio
LSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Localizada
PEDOT:PPS	poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
PL	Fotoluminiscencia
EIL	Electroluminiscencia
lm/W	Lumenes por watt

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

#### **1.1 Problemática energética**

Es bien sabido que la humanidad se enfrenta a una inminente crisis energética derivada del crecimiento desmedido de la población, el agotamiento de los combustibles fósiles, el aumento en la demanda de dispositivos electrónicos, entre otros factores. De acuerdo con datos de la Agencia Central de Inteligencia de Estados Unidos de América, con información de 2016, México ocupa el décimo cuarto lugar en consumo energético a nivel mundial [1]. Además, la Agencia Internacional de Energía reporta un aumento mayor al 11% en el consumo eléctrico per cápita durante la última década [2].

Con el desarrollo de la tecnología, los dispositivos electrónicos se han vuelto más accesibles trayendo como consecuencia que el número de dispositivos por persona haya aumentado. Esto, a su vez, provoca el aumento de la demanda eléctrica lo que culmina en una crisis energética.

Para combatir esta crisis se han tomado distintas estrategias, entre ellas la más popularizada para la población general ha sido el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de recursos renovables con el menor impacto al medio ambiente. Por otro lado, se encuentran los dispositivos que utilizan de manera

eficiente la energía eléctrica. En una interesante relación se encuentra que, para la población general, el desarrollo de los dispositivos para la obtención de energía tiene un foco publicitario mayor que el desarrollo de dispositivos eficientemente energéticos [3], pero en la aplicación, es decir, en el uso de estos dispositivos, los que presentan el mayor foco publicitario son los dispositivos ahorradores (especialmente iluminación) sobre los generadores (paneles solares como los de más fácil acceso a la población).

Dentro de los dispositivos que usan, o deberían usar, de forma eficiente la energía que se les suministra se encuentran los dispositivos de iluminación como focos, pantallas, televisores, teléfonos inteligentes, etcétera. Es por ello por lo que en este trabajo se hace un énfasis en ellos.

## **1.2 Dispositivos de iluminación**

Los dispositivos de iluminación son aquellos que generan luz artificial a partir de energía eléctrica. A lo largo del tiempo han ido evolucionando, siendo el primero la bombilla eléctrica cuyo funcionamiento se basa en el efecto Joule, sin embargo, estas presentan una baja eficiencia en la conversión de energía ya que la mayor parte de la energía eléctrica se convierte en calor. Los dispositivos más modernos basan su funcionamiento en otro fenómeno que resulta más eficiente a la hora de convertir energía eléctrica en energía lumínica: la emisión de fotones por semiconductores.

Los diodos emisores de luz y los diodos orgánicos emisores de luz (LED y OLED, respectivamente, por sus siglas en inglés) representan la última

generación de dispositivos de iluminación [4], como se muestra en la Figura 1, alcanzando eficiencias energéticas muy superiores a las de la bombilla eléctrica [5].

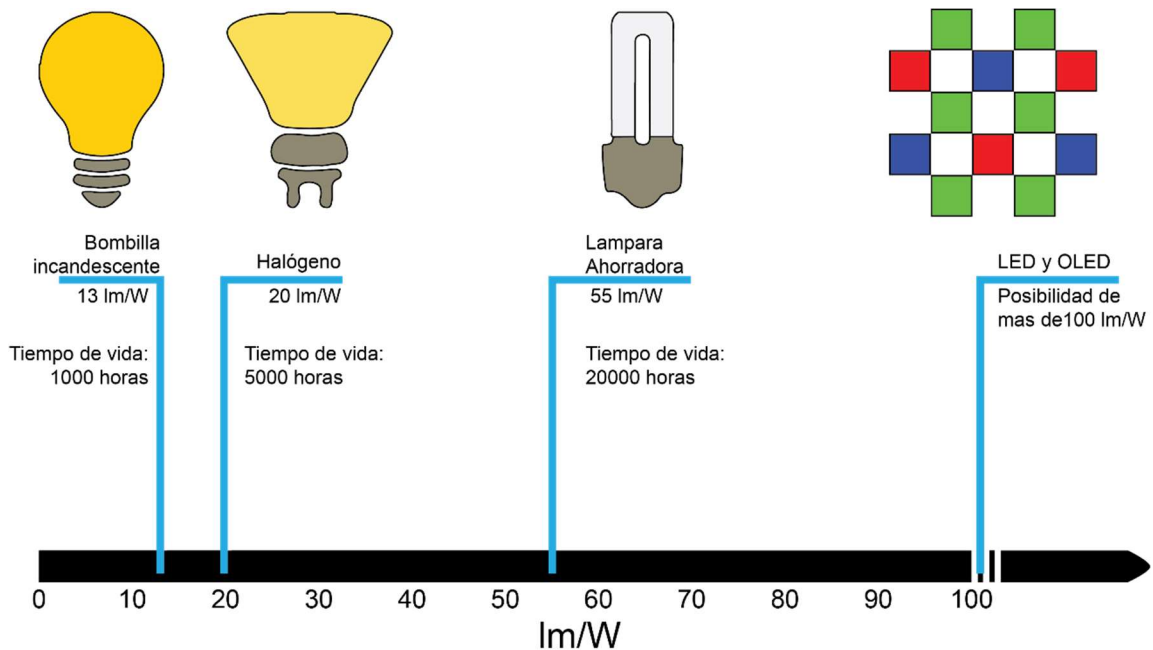


Figura 1. Evolución de dispositivos de iluminación y su eficiencia.

### 1.2.1 Semiconductores inorgánicos

Al estar en un arreglo ordenado de átomos los orbitales de estos empiezan a combinar sus orbitales atómicos en forma periódica dando pie así a lo que se conoce como bandas de electrones [6]. La combinación de los orbitales correspondientes al orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés) forman la llamada banda de valencia mientras que los orbitales correspondientes al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés) forman la banda de conducción [7], una representación de esto se puede ver en la Figura 2.

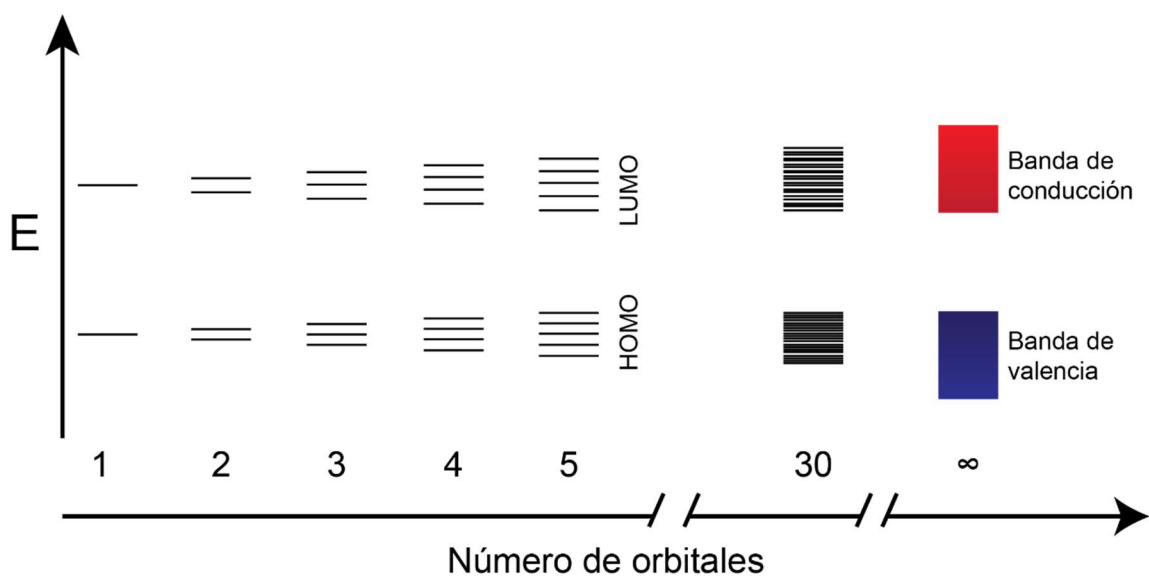


Figura 2. Representación de combinación de orbitales moleculares y formación de bandas de valencia y conducción.

La diferencia de energía entre las bandas de conducción y la banda de valencia se le conoce como banda prohibida o *band.gap* (en inglés), ya que representa un valor energético que los electrones no pueden tener. Dependiendo del valor de esta, normalmente medida en electrón-volt (eV), los materiales pueden ser clasificados como conductores, semiconductores o aislante, como se muestra en la Tabla I [6].

TABLA I.

Clasificación de materiales según su valor de band gap

Material	Band gap (eV)
Conductor	0
Semiconductor	0.1 – 3
Aislante	>3



Entonces, un material semiconductor es aquél que puede conducir los electrones a través de su estructura en cierta medida. Gracias a esta propiedad los semiconductores se han utilizado en distintas aplicaciones como ambientales [8], [9], electrónicas [10], optoelectrónicas [11], [12], siendo los LED parte de las últimas.

Otra de las propiedades de los semiconductores es la capacidad de formar excitones. Un excitón es una cuasipartícula formada por un electrón y un hueco, siendo el hueco una vacancia de electrón con carga aparente positiva [13], [14].

En un material semiconductor se producen excitones cuando los electrones de la banda de valencia son excitados, logrando que “salten” a la banda de conducción, dejando tras de sí un hueco en la banda de valencia con carga aparente positiva. Esta excitación comúnmente se realiza con fotones. Sin embargo, el excitón no es estable por lo que eventualmente el electrón regresará a la capa de valencia, emitiendo energía en este proceso llamado recombinación.

Los semiconductores se pueden clasificar como intrínsecos o extrínsecos de acuerdo con su nivel de pureza [6]. Un semiconductor intrínseco es aquél de alta pureza y ordenamiento cristalino de alto alcance, una de sus principales características es que conduce electrones y huecos por su estructura de manera similar. Por otro lado, los semiconductores extrínsecos son aquellos que presentan pequeñas impurezas en su estructura lo que permite una diferencia en la capacidad de conducción de electrones y huecos, dando lugar a

semiconductores tipo p y tipo n, los primeros presentan una mayor movilidad de huecos respecto a la de los electrones, mientras que los semiconductores tipo n tienen una mejor movilidad de electrones respecto a huecos.

### 1.2.2 Diodo emisor de luz

Una de las múltiples aplicaciones de los semiconductores inorgánicos, haciendo uso de las propiedades antes mencionadas, es el desarrollo de dispositivos de estado sólido de emisión de luz o, más comúnmente conocidos, diodos emisores de luz [15], [5].

Estos dispositivos aprovechan el fenómeno de recombinación de los excitones y su posible emisión de fotones en este proceso para producir dispositivos que emiten luz al aplicarles una diferencia de potencial.

Un LED simple consta de un ánodo, un cátodo, un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n, siendo el ánodo o el cátodo transparente (más comúnmente el ánodo) mientras que el otro es un material altamente reflejante, como se muestra en la Figura 3. A través del cátodo se inyectan electrones en la banda de conducción del semiconductor tipo n, mientras que a través del ánodo se inyectan huecos a través del semiconductor tipo p. Luego, el electrón y el hueco se encuentran en la interfaz de los semiconductores y se recombinan emitiendo luz [16].



Figura 3. Esquema de un LED básico.

### 1.2.3 Semiconductores orgánicos

Uno de los principales problemas de los dispositivos que emplean semiconductores inorgánicos es que sus procesos de fabricación requieren condiciones y equipos que pueden llegar a ser muy costosos, ya que se requiere controlar la pureza y crecimiento de los cristales que forman estos dispositivos, además de resultar en componentes frágiles. Por su parte, los semiconductores orgánicos solucionan estos inconvenientes ya que pueden ser utilizados para fabricar dispositivos con tecnologías más baratas como impresión de tintas funcionales, plásticos inteligentes, etcétera [17].

Se considera un semiconductor orgánico a aquel material que está compuesto por moléculas orgánicas en su totalidad (polímeros, moléculas simples, etcétera) o bien una parte de su estructura (compuestos metalorgánicos y organometálicos [18].

El principio de los semiconductores orgánicos es similar al de sus análogos inorgánicos [19], [20], [21], sustituyendo las bandas de valencia y de conducción

por orbitales de enlace y de antienlace, respectivamente [22]. Al estar compuestos por materiales orgánicos, los orbitales que más aportan a la generación de excitones y/o de transiciones energéticas de electrones son los orbitales  $\pi$ . En la Figura 4 se muestra una representación esquemática de cómo sucede un proceso de excitación y relajación en los orbitales  $\pi$  de una molécula orgánica.

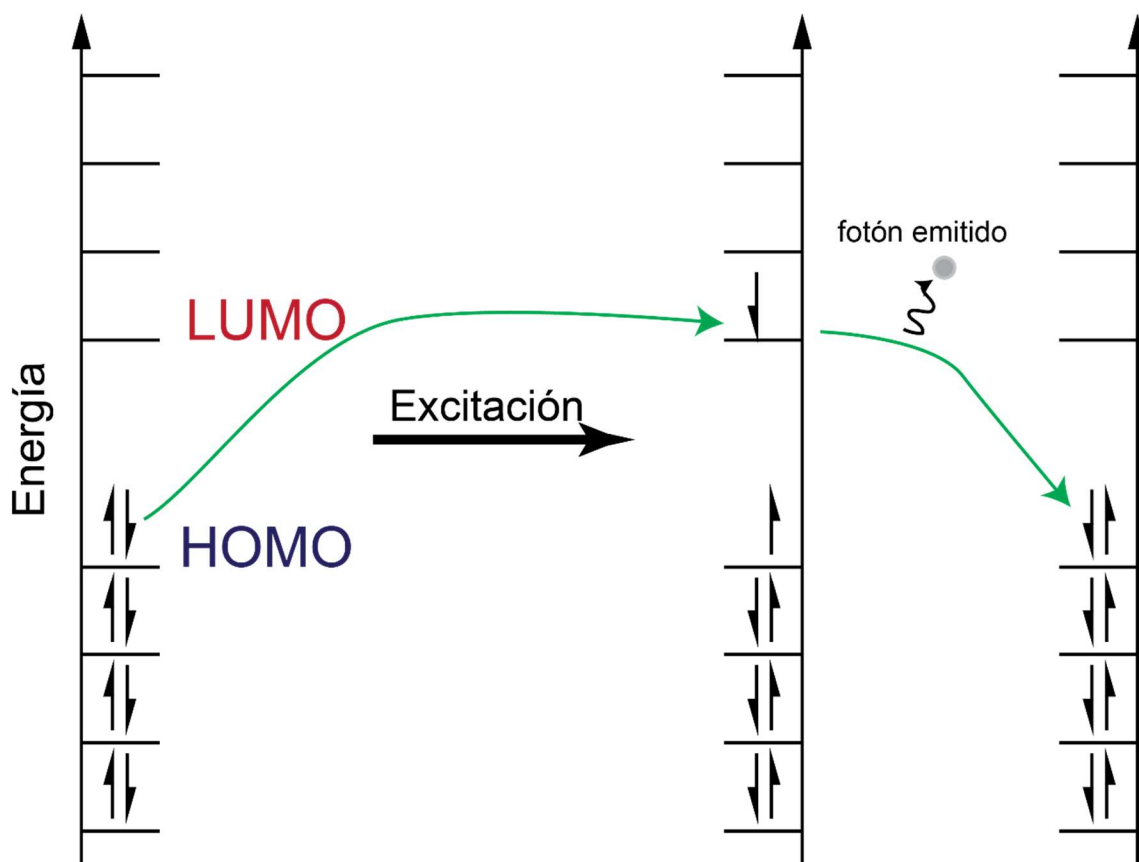


Figura 4. Proceso de excitación y relajación en una molécula orgánica.

Al poder actuar como semiconductores, estos compuestos pueden ser aplicados en las mismas áreas que los semiconductores inorgánicos; entre ellas, y como enfoque del presente trabajo, se encuentran los dispositivos de iluminación, los LED orgánicos u OLED.

### 1.3 Diodo orgánico emisor de luz

Los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) son dispositivos capaces de convertir la energía eléctrica en energía lumínica empleando como capa fotoactiva un compuesto orgánico. Su estructura más básica se puede observar en la Figura 5, se componen de un ánodo transparente, un cátodo metálico y un compuesto que presente electroluminiscencia.

Una de las principales ventajas de los OLED respecto a los LED es la capacidad de ser aplicados sobre sustratos flexibles como PET, abriendo nuevas posibles aplicaciones como displays flexibles, superficies irregulares iluminadas, entre otros.

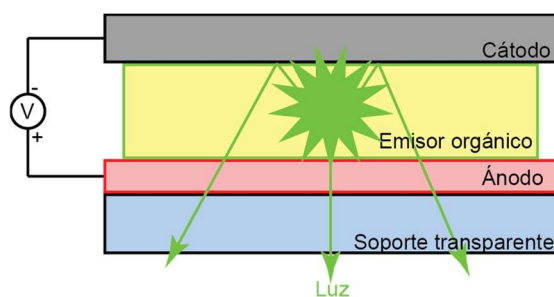


Figura 5. Estructura básica de un OLED.

#### 1.3.1 Funcionamiento de los OLED

Como se mencionó anteriormente, los OLED son dispositivos que funcionan mediante la electroluminiscencia de semiconductores orgánicos. Si bien la electroluminiscencia en un compuesto orgánico fue reportada por Pope [23], la creación del primer dispositivo conocido como OLED se le atribuye a Tang [24],

quien publicó un dispositivo con una electroluminiscencia considerable a voltajes menores a 10 V.

En un dispositivo OLED perfecto, la cantidad de fotones emitidos debería ser igual a la cantidad de electrones que se aplican al material, sin embargo, esto difícilmente se alcanza ya que pueden ocurrir otros fenómenos además de la recombinación, como que los electrones o los huecos atraviesen el material electroluminiscente sin recombinarse en él, o bien una recombinación no radiante, como se muestra en la Figura 6. Un electrón en estado basal  $S_0$  al ser excitado puede pasar a un estado singulete  $S_1$  o triplete  $T_1$  y, al relajarse, regresar a su estado basal, emitiendo o no un fotón, siendo más probable que lo emita el electrón en estado singulete; para un electrón en estado de triplete este primero debe alinear su espín de tal forma que al regresar cumpla con el principio de exclusión de Pauli, por lo que el proceso de relajación suele ser más lento [25].

Existe una relación entre el número de recombinaciones radiantes y no radiantes que ayudan a determinar la probabilidad de que suceda un decaimiento radiativo [26].

Con el fin de aumentar la eficiencia, la arquitectura de los OLED ha ido mejorando añadiendo capas adicionales que promuevan la recombinación en la capa emisora. Un ejemplo de este tipo de arquitecturas modernas se muestra en la Figura 7 a), en ella se pueden observar capas adicionales cuyo fin es

incrementar la movilidad de los electrones hacia la capa activa, además de bloquear el paso de estos hacia otras capas.

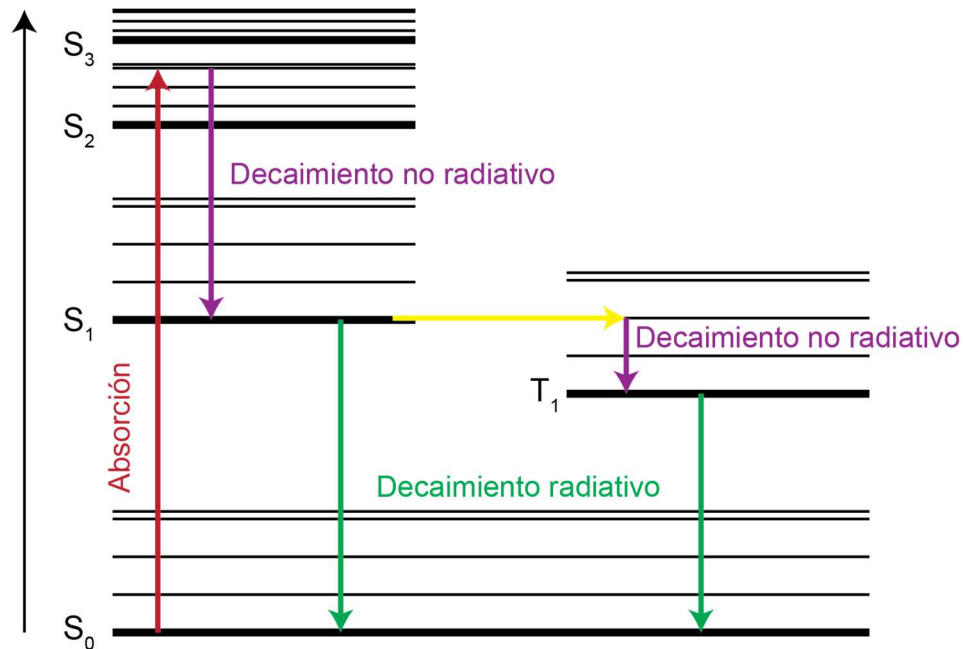


Figura 6. Diagrama de transiciones energéticas y proceso de relajación de un electrón excitado.

Una forma de entender esto se muestra en la Figura 7 b), siendo un diagrama de las energías del HOMO, LUMO y función trabajo de los materiales que componen el OLED. Las capas inyectoras y transportadoras de electrones y huecos buscan favorecer el paso de estas cargas desde el ánodo o cátodo hasta la capa activa con saltos energéticos pequeños. Por otro lado, las capas bloqueadoras implican que los electrones requieran de más energía para pasar a la siguiente capa que la que se requiere para que suceda la recombinación del par electrón-hueco.

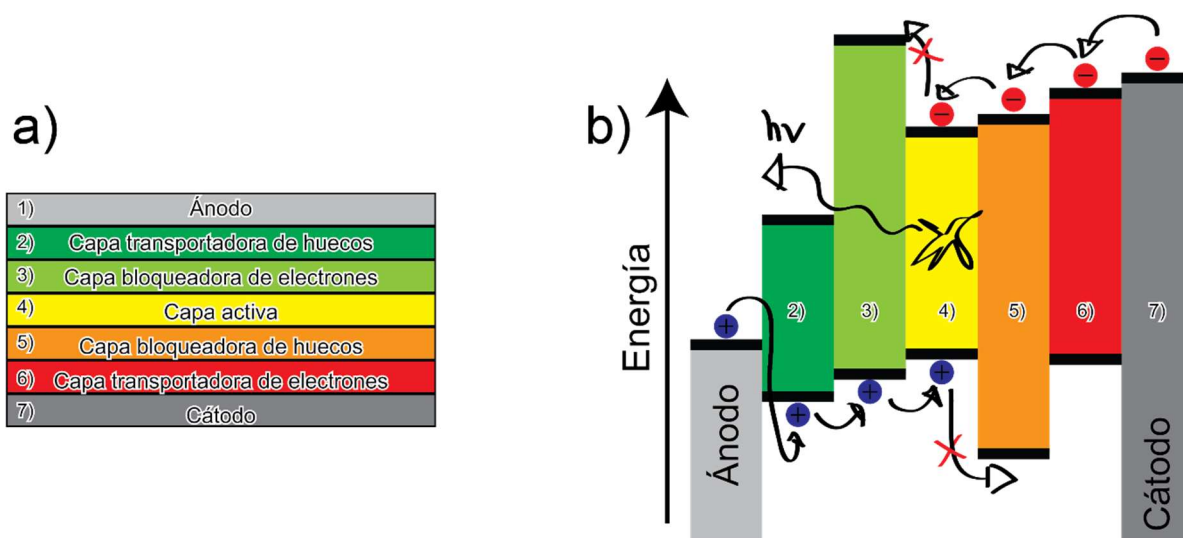


Figura 7. a) Representación gráfica de un OLED multicapa y su b) diagrama de energía correspondiente.

### 1.3.2 Capa electroluminiscente

Como se ha mencionado, una de las principales características de un OLED es el uso de compuestos orgánicos como capa electroluminiscente. Dependiendo del tipo de compuestos empleados, los OLED se pueden clasificar como Single Molecule OLED (SMOLED) o Polymer OLED (POLED), los primeros son compuestos de moléculas simples mientras que los segundos se basan en polímeros altamente conjugados.

En años recientes ha habido un incremento sobre el desarrollo de polímeros que puedan ser aplicados en POLED [27], [28], ya que estos pueden ser fabricados de formas relativamente más sencillas que un SMOLED, sin embargo, presentan la desventaja de que la longitud de la cadena del polímero puede afectar en gran medida el desempeño del OLED [29]. Este tipo de OLED



basan su funcionamiento en la nube  $\pi$  que se extiende a lo largo de toda la cadena polimérica, la cual actúa como banda de conducción y de valencia.

Por otro lado, los SMOLED son fabricados empleando moléculas con componentes que tengan nubes  $\pi$  en su estructura [30], [31] y aprovechan directamente sus orbitales HOMO y LUMO. Dentro de las principales ventajas de estas moléculas es que son fáciles de disolver en compuestos orgánicos además de que algunas pueden ser sublimadas en condiciones de vacío. Estas propiedades les permiten fabricar dispositivos de forma sencillas por técnicas como *spin coating* [31] o evaporación a vacío [32]. Sin embargo, también es importante mencionar que una de las principales desventajas es la dificultad para obtener películas homogéneas, debido a que los materiales llegan a formar cristales pequeños [33].

Los compuestos utilizados para fabricar SMOLED se pueden clasificar en dos tipos: moléculas puramente orgánicas las cuales cuentan con una gran cantidad de enlaces  $\pi$  y moléculas metalorgánicas que cuentan con al menos un heteroátomo metálico. Del segundo grupo destaca el tris-(8-hidroxiquinolinato) de aluminio, comúnmente llamado Alq3, cuya estructura se muestra en la Figura 7, este compuesto fue utilizado para fabricar el primer OLED por Tang [24].

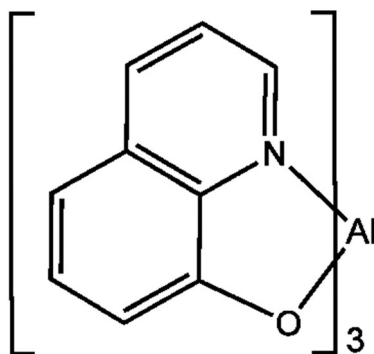


Figura 8. Estructura de Alq3.

### 1.3.3 Tris-(8-hidroxiquinolinato) de aluminio

El Alq3 ha sido uno de los compuestos más utilizados para la fabricación de OLED, esto se debe a que se trata de una molécula de bajo costo, capaz de ser depositada por diversas técnicas, además de que sus propiedades han sido ampliamente descritas [34], [35], [36], [37]. Es por ello que el Alq3 puede ser usado como molécula modelo cuando se quiere probar capas o elementos adicionales en un OLED.

Bo y colaboradores [38] describieron las propiedades eléctricas del Alq3, concluyendo que este compuesto es mejor transportador de electrones debido al solapamiento del LUMO de las moléculas que conforman los cristales, cosa que no ocurre con el HOMO. El Alq3, así como otros compuestos usados en SMOLED, además de la transferencia de electrones intramolecular también llevan a cabo transferencias intermoleculares por lo que la estructura cristalina de los compuestos puede afectar el desempeño de esto y es un factor para tomar en cuenta. Sin embargo, el Alq3 amorfo posee un desempeño similar a

su estructura gamma, que es la que mejores propiedades electroluminiscentes posee.

#### 1.4 Nanopartículas metálicas

Se considera que un material es nanométrico cuando, por lo menos, una de sus dimensiones espaciales se encuentra por debajo de los 100 nm, esto le puede conferir propiedades únicas a los materiales, muy diferentes de su forma en bulto. Esto se debe, entre otros factores, a que la relación entre el tamaño de material respecto a la nube de electrones es cada vez menor.

En el caso de las partículas metálicas, cuando estas reducen sus dimensiones a órdenes nanométricos, la energía cinética intrínseca de las partículas es dada por la Ecuación 1.

$$E_k \approx \frac{\hbar^2}{m^* r^2} \quad (1)$$

Donde  $m^*$  y  $\hbar$  son la masa reducida del electrón y la constante de Plank reducida, respectivamente,  $r$  es el radio de la partícula. Aunado a la relación del tamaño de la nube de electrones respecto al tamaño de la partícula, se empieza a producir un exceso de electrones en la superficie de esta, lo que a su vez genera una fuerza de atracción colúmbica, inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio y al radio de la partícula. Un factor importante para considerar cuando se habla de nanopartículas es el radio de Bohr, el cual se alcanza cuando la energía cinética intrínseca de la partícula se iguala a la fuerza de atracción colúmbica, dado en la Ecuación 2.

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2} \quad (2)$$

Cuando una partícula se aproxima a las dimensiones del radio de Bohr, sus propiedades empiezan a comportarse de manera extraña para ser descritas por modelos físicos clásicos, hasta llegar a alcanzar modelos cuánticos. Este cambio en las propiedades de los materiales nanométricos dio pie al nacimiento de la nanotecnología. En el caso específico de las nanopartículas metálicas, la forma en que estas interaccionan con la luz se ve fuertemente afectada debido a que, al ser más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible, su propiedad de ser altamente reflejantes se pierde, sin embargo, siguen interaccionando con la luz de otras formas.

#### 1.4.1 Resonancia de plasmón superficial localizado

En los metales puros, como lo son la plata y el oro, su estructura cristalina se puede describir como un ordenamiento de núcleos atómicos rodeados en un plasma de electrones ya que, debido a la naturaleza del enlace mecánico, no se puede distinguir a qué núcleo pertenece cada electrón. Además, este plasma de electrones es susceptible a las interacciones con la componente eléctrica de la radiación electromagnética, haciéndolo oscilar y su comportamiento se encuentra descrito por la Ecuación 3.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_{\text{eff}}\epsilon_0}} \quad (3)$$

Donde  $n$  es la densidad del plasma y  $m_{\text{eff}}$  es la masa efectiva que corresponde a la facilidad del plasma para interactuar con la radiación incidente [39]. Las oscilaciones del plasma pueden ser cuantificadas y descritas como el comportamiento de una partícula, dando lugar a la cuasipartícula plasmón. El plasmón, al tener una carga, se ve afectado no solo por la radiación incidente, sino también por los plasmones de su entorno, esto dificulta el estudio de la relación entre el plasmón y la radiación incidente. Pero al reducirse las dimensiones del material, el número de plasmones disminuye hasta llegar a solo un plasmón presente en la partícula, esto permite el estudio de la interacción de éste con la radiación electromagnética dando origen a la resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR, por sus siglas en inglés). La LSPR se puede describir con la Ecuación 4.

$$\omega_{\text{LSPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{(1+2\varepsilon_{\text{diel}})}} \quad (4)$$

Al interactuar con la radiación incidente, las nanopartículas metálicas pueden absorber o dispersar esta radiación en cierta proporción dependiendo de la naturaleza de la nanopartícula (material, tamaño, morfología, etcétera) y de la longitud de onda de la radiación incidente. Existe una relación entre la radiación incidente y la que atraviesa la partícula sin ser modificada denominada coeficiente de extinción.

La forma en que las partículas pequeñas absorben y dispersan la luz fue descrita por Mie, dando como resultado la Ecuación 5.

$$\sigma_{\text{ext}} = 9 \left( \frac{\omega}{c} \right) (\epsilon_{\text{diel}})^{\frac{3}{2}} V \frac{\epsilon_{\text{metal}}''}{(\epsilon_{\text{metal}}' + 2\epsilon_{\text{diel}})^2 + (\epsilon_{\text{metal}}'')^2} \quad (5)$$

De acuerdo con las Ecuaciones 4 y 5, tanto la LSPR como el coeficiente de extinción dependen fuertemente de la constante dieléctrica del medio que rodea a las nanopartículas, esto es aprovechado en aplicaciones como la elaboración de sensores colorimétricos [40], [41]. Además, estas dos características se pueden ver claramente en un espectro de extinción, donde las nanopartículas mostrarán señales de extinción características que permiten su identificación, siendo el caso de las nanopartículas de oro y plata las más fáciles de identificar pues muestran altos coeficientes de extinción en longitudes de onda del espectro visible, como se muestra en la Figura 9.

Como se mencionó anteriormente, la morfología de las nanopartículas puede influir en la forma en que la radiación electromagnética interactúa con las nanopartículas. Si bien la Ecuación 4 describe la LSPR, ésta solo puede ser utilizada cuando se estudia una esfera perfecta, cuando la morfología de la nanopartícula cambia, la LSPR también puede hacerlo, esto se ve claramente en la Figura 10, donde se compara el espectro de extinción de nanopartículas esféricas de oro contra nanobarras de oro, viéndose en la segunda una señal adicional correspondiente a otra LSPR, es decir, la nube de electrones de la nanobarra puede oscilar de dos formas diferentes.

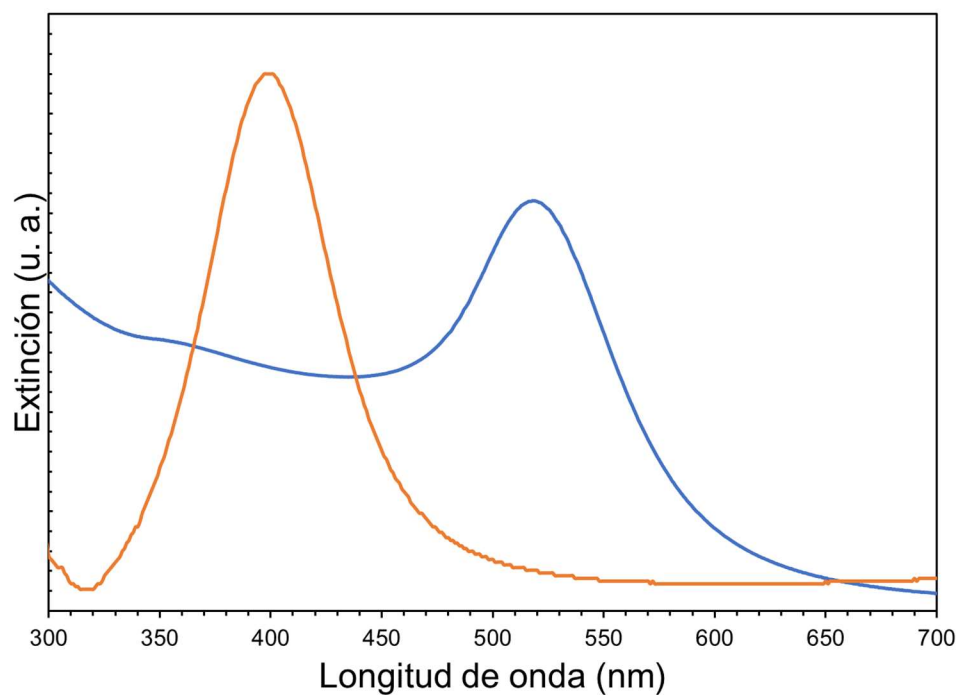


Figura 9. Espectros de extinción de nanopartículas esféricas de oro (azul) y plata (amarillo).

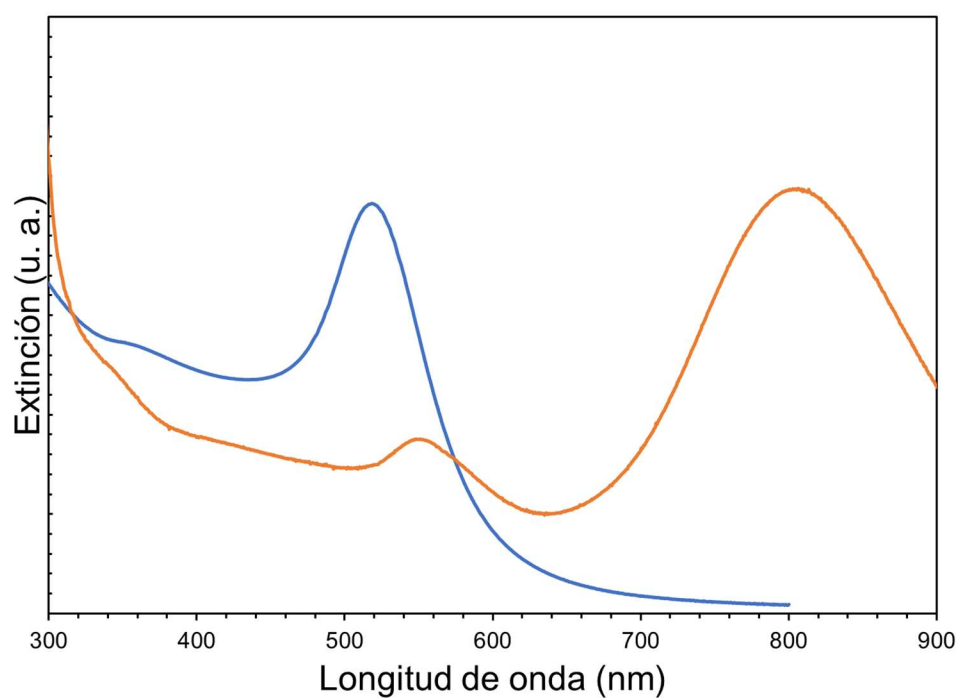


Figura 10. Espectro de extinción de nanoesferas (azul) y de nanobarras (amarillo) de oro.

#### 1.4.2 Nanopartículas bimetálicas – tipo núcleo-coraza

Otro de los factores que influyen en la LSPR es la composición de las partículas, ya sea un metal puro, una mezcla homogénea o una mezcla heterogénea de elementos, estos poseerán distintas propiedades.

Se considera una nanopartícula bimetálica a aquella que se encuentra conformada por dos metales distintos ya sea como un dímero de partículas [42], una nanoaleación [43], nanopartículas tipo núcleo-coraza [44] o nanopartículas tipo Jano [45]. Aún si se tratasen de la misma composición química, la forma en que los dos elementos que componen la nanopartícula se encuentran distribuidos en el volumen de ésta afectará sus propiedades ópticas y químicas.

Una partícula núcleo-coraza es aquella que cuenta con un núcleo de un material recubierto por otro material distinto, ambos perfectamente distinguibles uno del otro. En el caso de las nanopartículas metálicas en morfología tipo núcleo-coraza no existen reglas definidas para el comportamiento que pueden tener al mezclar los distintos elementos; por ejemplo, en ocasiones las propiedades ópticas pueden ser aditivas o dan lugar a propiedades nuevas o híbridas como el caso de las nanopartículas Au-Ag, sin embargo, para estos mismos elementos, una nanopartícula Ag-Au presenta propiedades aditivas. Otro de los factores que afecta a las partículas tipo núcleo coraza es relación de tamaño entre el núcleo y la coraza; de ser muy grande la coraza en relación al núcleo, ésta podría enmascarar las propiedades bimetálicas provocando que la



nanopartícula se comportase como su única composición fuese el material de la coraza [46].

#### 1.4.3 Métodos de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza

Dentro de las metodologías reportadas existen dos grandes bloques distintivos. El primero de ellos consiste en reducción simultanea de los precursores metálicos [47], sin embargo, al encontrarse en condiciones adecuadas, se propicia el reemplazamiento galvánico dando lugar a una reducción preferente de un metal sobre otro llegando al punto de obtener una morfología tipo núcleo-coraza.

El otro método es llamado método por semilla [48], consiste en la preparación del núcleo por reducción directa y posteriormente el crecimiento de la coraza. Dentro de las ventajas de este procedimiento se encuentra un mayor control en la morfología de las partículas, así como la posibilidad de obtener estructuras que por reemplazamiento galvánico sería imposible.

### **1.5 Incremento de la luminiscencia**

Como se ha mencionado anteriormente, el incremento de la probabilidad de emisión durante la recombinación de un excitón ha sido objeto de distintos estudios. Una de las formas de incrementar esta probabilidad es con ayuda de la LSPR de las nanopartículas metálicas.

Reportes de Bauch [49] hablan sobre el incremento de la luminiscencia debido a la presencia de la LSPR de una nanopartícula en las cercanías de una partícula luminiscente.

Cuando se le aplica voltaje a un OLED este pasa a estar en un estado virtualmente excitado (un electrón en el LUMO y un hueco en HOMO del compuesto fluorescente) que eventualmente decaerá a un estado basal. El rendimiento cuántico ( $\eta_0$ ) se puede determinar mediante la Ecuación 6, donde  $\gamma_r^0$  y  $\gamma_{nr}^0$  son las tasas de decaimiento radiativo y no radiativo intrínsecas del material, respectivamente. Empero, el rendimiento cuántico puede ser modificado en presencia de un elevado campo eléctrico como el que genera el movimiento de cargas que implica una LSPR, dando lugar a la Ecuación 7

$$\eta_0 = \frac{\gamma_r^0}{(\gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0)} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{\gamma_r / \gamma_{nr}^0}{\gamma_r / \gamma_r^0 + (\gamma_{nr} - \gamma_{nr}^0) / \gamma_{nr}^0 + (1 - \eta_0) / \eta_0} \quad (7)$$

Un factor crucial para tomar en cuenta es la distancia que existirá entre el compuesto luminiscente y las nanopartículas metálicas, ya que, de estar muy cerca, el efecto de sobre la luminiscencia podría ser el contrario, un decremento [50].

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

Novotny y colaboradores [50], en 2006 realizaron un estudio teórico sobre cómo afecta la presencia de una nanopartícula de oro a las propiedades luminiscentes de una molécula. De acuerdo con su estudio, cuando la nanopartícula se encuentra muy próxima a una molécula luminiscente (a menos de 20 nm), la tasa de decaimiento radiativo tiende a ser menor que la intrínseca, sin embargo, al ir incrementando la distancia que las separa, la tasa de decaimiento radiativo puede llegar a sobrepasar la tasa intrínseca. Esto se atribuye a que a distancias cortas se produce un fenómeno de transferencia de energía entre los electrones excitados del compuesto luminiscente, pero al incrementar la distancia el fenómeno de transferencia de carga disminuye y el efecto del campo eléctrico empieza a ser visible. Para corroborar su estudio, realizaron una prueba donde emplearon moléculas de azul de Nilo como compuesto luminiscente y una nanopartícula de oro de 80 nm sobre una punta de AFM, encontrando algunas discrepancias en cuanto al incremento de la tasa de decaimiento radiativo, pero la tendencia se mantuvo, es decir, a distancias muy cortas se reducía la tasa mientras que a mayores distancias se incrementaba y conforme más se alejaba regresaba a su estado original. Se

destaca entonces el control sobre la distancia entre un compuesto luminiscente y una nanopartícula metálica para el incremento de propiedades luminiscentes.

Chiang y colaboradores [51], reportaron en 2015 el incremento de la fotoluminiscencia de compuestos utilizados típicamente en la construcción de dispositivos OLED, entre ellos Alq3. A partir de sustratos de vidrio depositaron una delgada capa de óxido de plata para posteriormente dar un tratamiento térmico en atmósfera de argón hasta la obtención de nanopartículas de plata. Posteriormente depositaron una capa espaciadora de dióxido de silicio por evaporación por pistola de electrones y finalmente depositaron los compuestos luminiscentes por evaporación térmica. Las técnicas utilizadas permitieron obtener grandes superficies cubiertas por nanopartículas plata, sin embargo, dejan de lado el control morfológico y de tamaño, encontrándose una distribución de tamaño de partícula muy amplia. Los resultados de fotoluminiscencia demostraron que para todos los casos se encontró un incremento en esta propiedad al estar presentes las nanopartículas de plata, por lo que es posible utilizar un solo tipo de partículas en distintos dispositivos. Se destaca que para el Alq3 se obtuvo un incremento de hasta 150 % en la intensidad de la emisión máxima.

En 2015, Huang y colaboradores [52], fabricaron un OLED utilizando nanopartículas de oro dispersas en PEDOT:PSS cerca del ánodo, nanoclusters de plata cerca del cátodo y Alq3 como capa emisora. A excepción de la mezcla PEDOT:PSS con nanopartículas de oro, el resto de los materiales fue depositado por evaporación a vacío, obteniendo un diodo 2.5 veces más

luminiscente y 2.4 veces más eficiente (mayor  $\text{lm W}^{-1}$ ) que su versión sin nanopartículas. Esto se atribuye a que ambos nanomateriales (esferas de oro y clusters de plata) presentan un máximo de absorción en el espectro visible que coincide con el máximo de emisión del Alq3, siendo de alrededor de los 510 nm. Además, se menciona que fue necesario añadir una capa adicional entre la mezcla PEDOT:PSS y nanopartículas de oro debido a que se estaba produciendo un decremento a la luminiscencia.

Jeganathan y colaboradores [53] en 2016 fabricaron un OLED utilizando nanopartículas de oro y de plata y evaluaron el efecto de estas sobre la luminiscencia del diodo, así como en su desempeño eléctrico. Obtuvieron dispositivos con 2 y 1.8 veces más luminancia utilizando nanopartículas de oro y plata, ambas en la capa de transporte de huecos, respectivamente. También destaca que la densidad de corriente fue superior para los dispositivos con nanopartículas de plata, lo que podría reflejarse en un dispositivo más eficiente, es por eso que el uso de ambas nanopartículas, o una combinación de sus propiedades, incrementen aún más la luminiscencia.

Lee y colaboradores en 2016 [54], crearon un OLED verde, con capa emisora de tris-(2-fenilpiridinato- $\text{C}_2\text{N}$ ) de iridio (III), incorporando nanopartículas de oro y de plata. Emplearon distintas configuraciones utilizando las nanopartículas por separado y en conjunto, obteniendo mejores resultados cuando se usaron en conjunto, demostrando que al utilizar ambos materiales se obtiene un mejor aprovechamiento.

En 2016 Choi y colaboradores [55] fabrican un OLED verde utilizando nanopartículas de plata y Alq3, estudiaron tanto la fotoluminiscencia como la electroluminiscencia, obteniendo aumentos en ambas propiedades, así como una mejor eficiencia del diodo (10% más eficiente respecto al sustrato sin nanopartículas). Se demuestra que un incremento en la fotoluminiscencia del Alq3, también implica un incremento en su electroluminiscencia.

Por otro lado Yuan y colaboradores [56], reportaron la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de oro-plata y su aplicación para el incremento de la fotoluminiscencia en un ensayo de nucleasa. Para la síntesis prepararon núcleos de oro con una metodología de tres pasos utilizando CTAC y citrato de sodio como agentes estabilizantes, obteniendo núcleos de 19 nm. Posteriormente realizaron el crecimiento de la coraza de plata por reducción directa sobre las nanopartículas utilizando  $\text{AgNO}_3$  y ácido ascórbico como agente reductor. Encontraron que, para su sistema, el mejor incremento se producía utilizando nanopartículas con una coraza de 3.5 nm, las cuales mostraban la presencia de ambos plasmones.

En la Figura 11 se muestra un resumen de las arquitecturas utilizadas, así como sus eficiencias o incrementos según sea el caso.

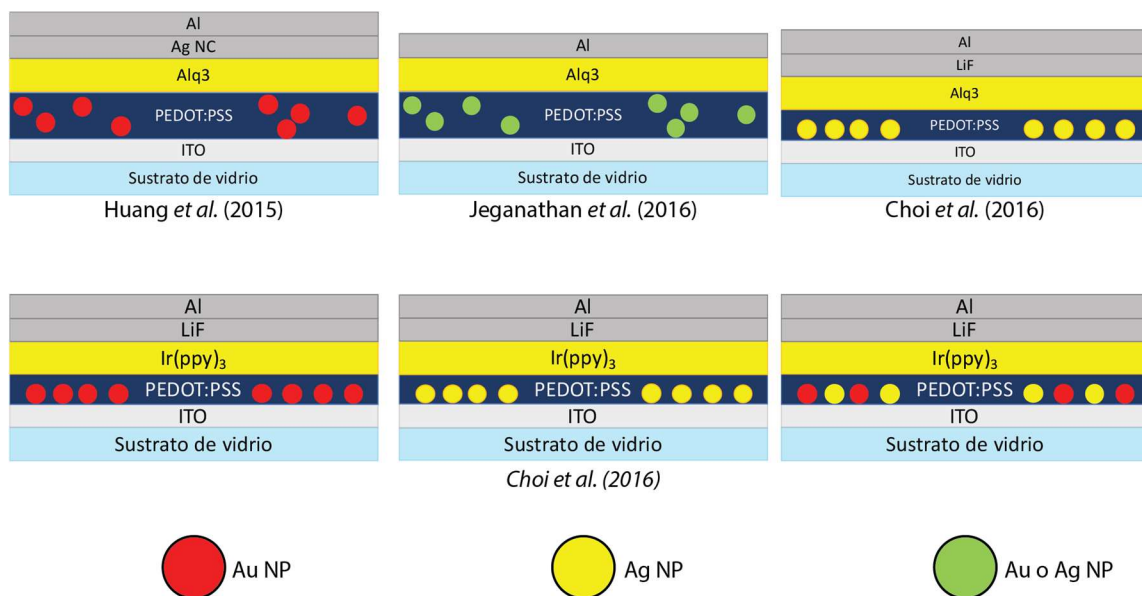


Figura 11. Resumen de arquitecturas y eficiencias de los antecedentes presentados.

## 2.1 Análisis crítico de la literatura

Por una parte, se señala la necesidad de que exista una distancia precisa entre el fluoróforo y las nanopartículas si lo que se busca es incrementar la luminiscencia de estos compuestos.

Por otro lado, Se ha demostrado que las nanopartículas de oro y plata incrementan la foto y electroluminiscencia de compuestos utilizados para la fabricación de OLED. Entre estos compuestos se encuentra el Alq3, del cual se han obtenido incrementos en la fotoluminiscencia hasta del 150% utilizando nanopartículas de plata. Además, se evidencia que las nanopartículas de oro presentan mayor incremento de luminiscencia que las de plata en entornos similares. Se han probado distintas configuraciones de dispositivos con el fin de

obtener el máximo de eficiencia, sin embargo, no se han utilizado nanopartículas bimetálicas de oro y plata.

## **2.2 Hipótesis**

Las nanoestructuras bimetálicas de Au y Ag presentan un incremento en la electroluminiscencia de diodos orgánicos emisores de luz, mayor que el incremento provocado por nanopartículas individuales de Au y Ag.

## **2.3 Objetivo general**

Incrementar la electroluminiscencia de diodos orgánicos emisores de luz utilizando nanoestructuras bimetálicas de Au y Ag.

## **2.4 Objetivos específicos**

1. Sintetizar nanoesferas de Au mediante reducción térmica con citrato.
2. Caracterizar las nanoesferas de Au mediante espectroscopía ultravioleta visible y microscopia electrónica de barrido.
3. Sintetizar nanoestructuras bimetálicas de Au y Ag por medio de reducción química de Ag sobre nanoesferas de Au.
4. Caracterizar las nanoestructuras bimetálicas empleando las técnicas de espectroscopía ultravioleta visible y microscopia electrónica de barrido.



5. Construir OLEDs con las diferentes nanoestructuras plasmónicas.
6. Caracterizar los OLEDs durante las distintas etapas de fabricación mediante microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, fotoluminiscencia y electroluminiscencia.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado para la síntesis de nanopartículas de oro y nanopartículas bimetálicas de oro y plata. También se detalla el procedimiento para la generación de depósitos de estas nanopartículas, así como de los sustratos NPs|PEDOT:PSS|Alq3|Al. Además, se menciona en cada etapa las técnicas de caracterización utilizadas. Por último, se describe la evaluación de la fotoluminiscencia de las películas obtenidas.

#### **3.1 Reactivos y equipos**

Los reactivos  $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich  $\geq 99.9\%$ ), citrato tribásico de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), ácido L-ascórbico (Sigma-Aldrich, cristalino),  $\text{AgNO}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), PEDOT:PSS (Heraeus Clevios AI4083), Alq3 (Sigma-Aldrich 98%),  $\text{CHCl}_3$  (Sigma-Aldrich 99%) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (Sigma-Aldrich 99%) fueron utilizados sin previa purificación.

Los espectros de extinción fueron obtenidos en un espectrofotómetro Termo Scientific Evolution 300 UV-Vis., Las micrografías de SEM fueron obtenidas de un FE-SEM Jeol JSM 6701F. Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en un fluorómetro Pekin-Elmer LS 55 Spectrometer. Las curvas J-V

fueron obtenidas utilizando una fuente de poder blablahblah y las curvas L-V mediante un arreglo similar al reportado por Maldonado y col. [ref]

### **3.2 Síntesis de nanoesferas**

#### **3.2.1 Síntesis de nanoesferas de oro**

La síntesis de nanoesferas de oro se llevó a cabo por el método de reducción térmica. Para esto se diluyeron 55  $\mu\text{L}$  de  $\text{HAuCl}_4$  50 mM (nombrada S055 en 10 mL de agua, y se calentó hasta ebullición sobre una plancha de calentamiento con agitación a 300 °C. Una vez en ebullición se añadieron 100 mL de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  100 mM. La solución se mantuvo en ebullición durante 2 min aproximadamente, hasta que adquirió un color naranja rojizo. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se completó el volumen a 10 mL con agua.

Las partículas obtenidas se caracterizaron por espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

#### **3.2.2 Síntesis nanoesferas núcleo-coraza Au@Ag**

Para la síntesis de nanoesferas núcleo coraza de Au@Ag se utilizó una modificación del método reportado por Yuan y colaboradores [56]. Para esto, en 8 mL de agua se añadieron 125 nmol de semillas de oro, posteriormente se añadieron 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  100 mM, después se añadieron X  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  10 mM, por último, se añadieron X  $\mu\text{L}$  de ácido L-ascórbico 40 mM; los valores de X se muestran en la Tabla II así como la relación de moles Ag/Au. Entre

cada adición de reactivos se dejó 2 min en agitación magnética a temperatura ambiente. Las muestras se etiquetaron como S055-X.

Las suspensiones obtenidas fueron analizadas por UV-Vis, posteriormente, fueron analizadas mediante SEM.

TABLA II  
VALORES DE X PARA LA SÍNTESIS DE NANOESFERAS BIMETÁLICAS

Valor X para S055 (relación Ag/Au)
0 (0)
25 (0.8)
45 (1.8)
65 (2.8)

### 3.4 Preparación de dispositivo

Los vidrios ITO se lavaron durante lapsos de 20 minutos en agua con jabón, agua desionizada, alcohol isopropílico y posteriormente fueron tratados con plasma de oxígeno durante 10 minutos.

Primero se depositó PEDOT:PSS a 4500 rpm por *spin-coating* durante 1 min, después se depositó una solución de Alq3 10 mg/mL en cloroformo:clorobenceno 1:5 a 3000 rpm. Por último, se depositó una aleación Ga/In como cátodo.

Posteriormente se elaboraron dispositivos con arquitectura ITO|PEDOT:PSS+NP|R-432|PFN|FM, para ello las nanopartículas fueron concentradas a una relación 1:20 por ultracentrifugación a 11000 rcf, posteriormente se mezclaron con PEDOT:PSS previamente filtrado en relación 1:5. La solución fue depositadas por *spin-coating* a 4000 rpm, después se depositó el polímero R-432, cuya estructura se presenta en la Figura 12, como capa activa utilizando una solución 5 mg/mL en clorobenceno, posteriormente se depositó poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) disuelto en metanol a 0.2 mg/mL a 5000 rpm, por último se depositó Field's Metal (FM) como cátodo.

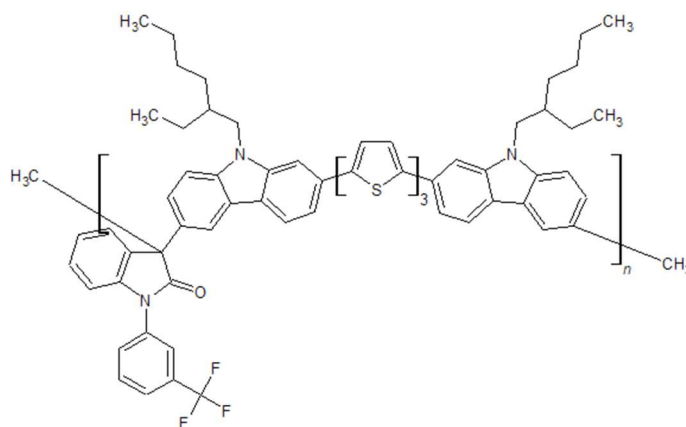


Figura 12. Estructura de R-432.

El diseño final de los dispositivos se muestra en la Figura 13.

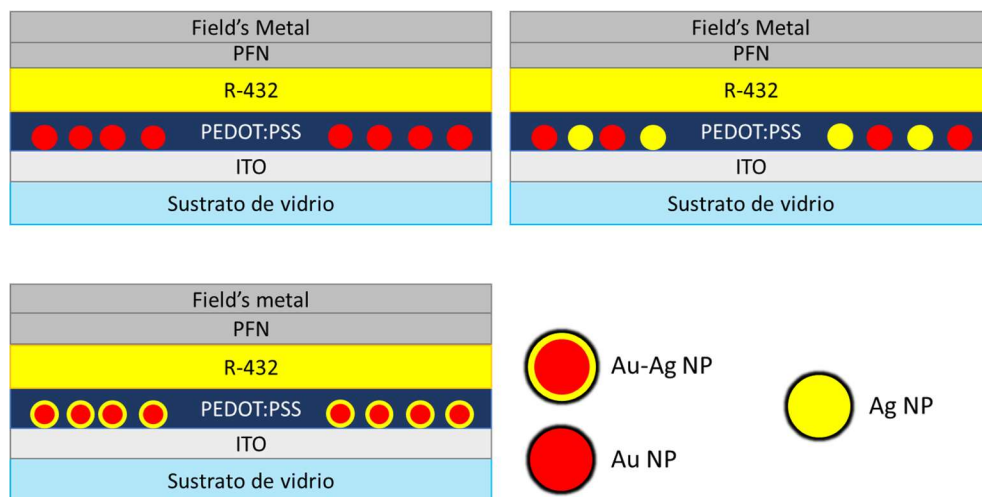


Figura 13. Arquitectura de los dispositivos finales.

Los dispositivos fueron caracterizados por AFM, SEM, PL y EL, así mismo se obtuvieron sus correspondientes curvas J-V y L-V.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las distintas etapas del proyecto

#### 4.1 Síntesis de nanoesferas

##### 4.1.1 Núcleos de oro S055

Primeramente, se llevó acabo la síntesis de los núcleos S055 por reducción térmica, su espectro de extinción se muestra en la Figura 14, en el cual se observa un máximo de extinción a 524 nm correspondiente a la LSPR de las nanopartículas indicativo de una morfología esférica [57], [58]. El diámetro promedio de las nanopartículas puede ser estimado utilizando la Ecuación 8, derivada del trabajo de Haiss [59], siendo  $C_1$  y  $C_2$  parámetros que determinaron, ajustándose a -4.75 y 0.314, respectivamente, al igual que  $A_{spr}$  y  $c_{Au}$  corresponden al valor de extinción máximo cercano a los 520 nm y la concentración inicial de oro en moles por litro.

$$d = \left( \frac{(5.89 \times 10^{-6}) A_{spr}}{c_{Au} \exp(C_1)} \right)^{1/C_2} \quad (8)$$

Utilizando esta ecuación se estima un tamaño promedio de 17 nm

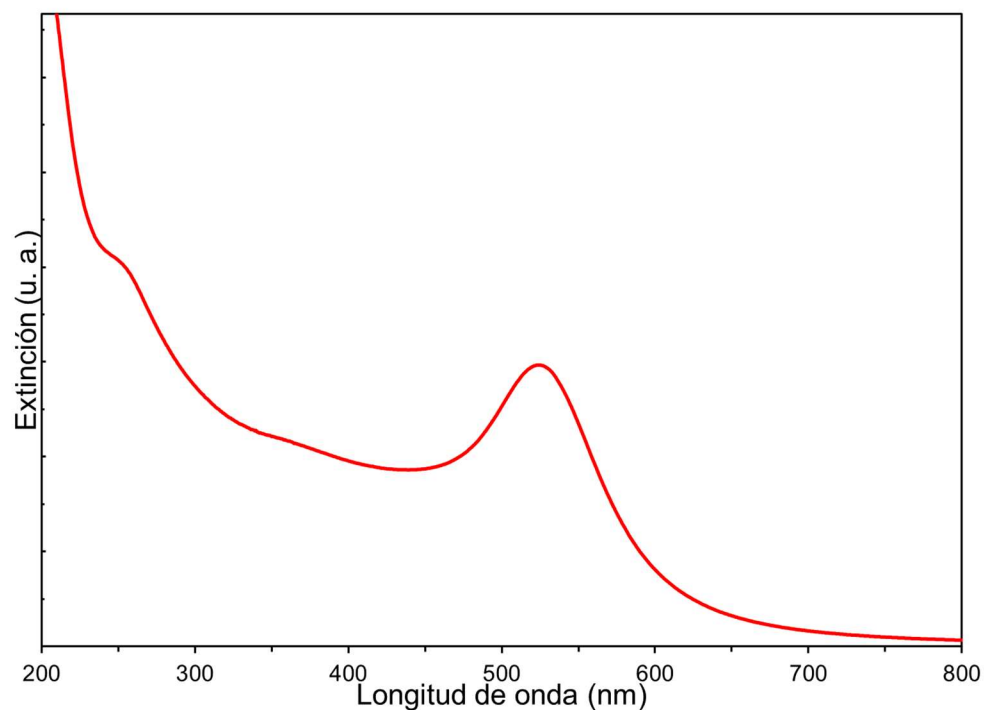


Figura 14. Espectro de extinción de nanopartículas de oro S055.

Se obtuvieron imágenes de FE-SEM de las nanopartículas de oro con el fin de corroborar la información obtenida por UV-Vis, las imágenes se muestran en la Figura 15. Se observan nanopartículas de morfología esférica, concordando con los resultados de UV-Vis. También se estimó el diámetro promedio mediante análisis de imagen obteniendo un diámetro promedio de  $18.6 \pm 1.2$  nm. Si bien este tamaño es diferente al calculado por la Ecuación 8, es importante mencionar que el error de dicha ecuación está estimado en 10%.



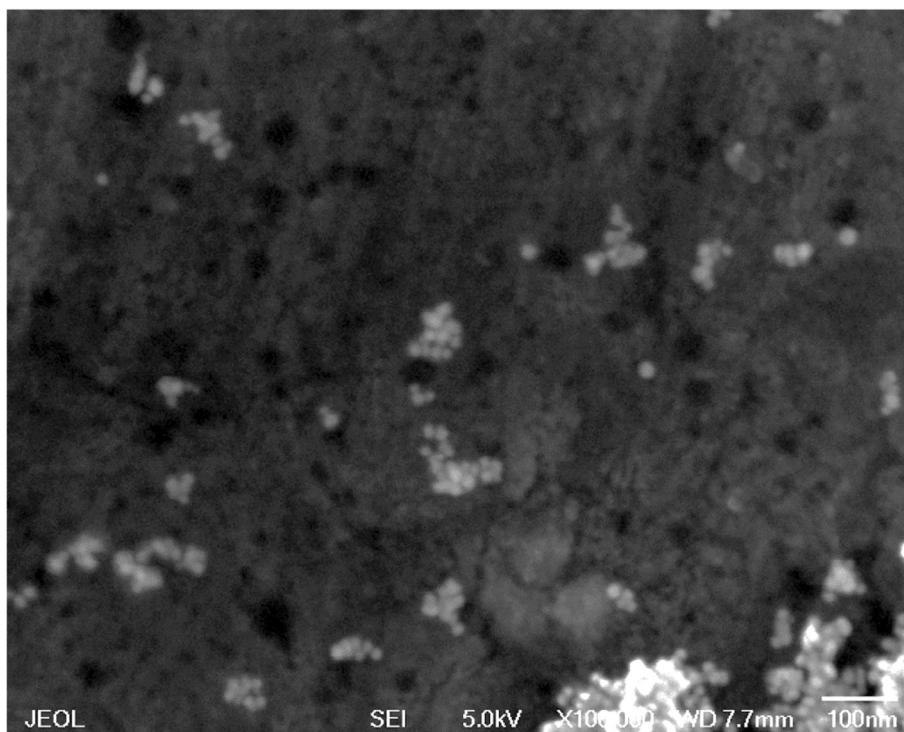


Figura 15. Imagen de SEM de S055 en distintas zonas.

#### 4.1.2 Nanopartículas bimetálicas S055

Utilizando como núcleos las nanopartículas S055 se procedió a la reducción de plata sobre la superficie de estas. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente, observándose un cambio gradual en la coloración de las suspensiones de rosa pálido hasta amarillo conforme la cantidad de plata aumenta. Después de 24 h se realizó el espectro de extinción de las nanopartículas, los cuales se muestran en la Figura 16.

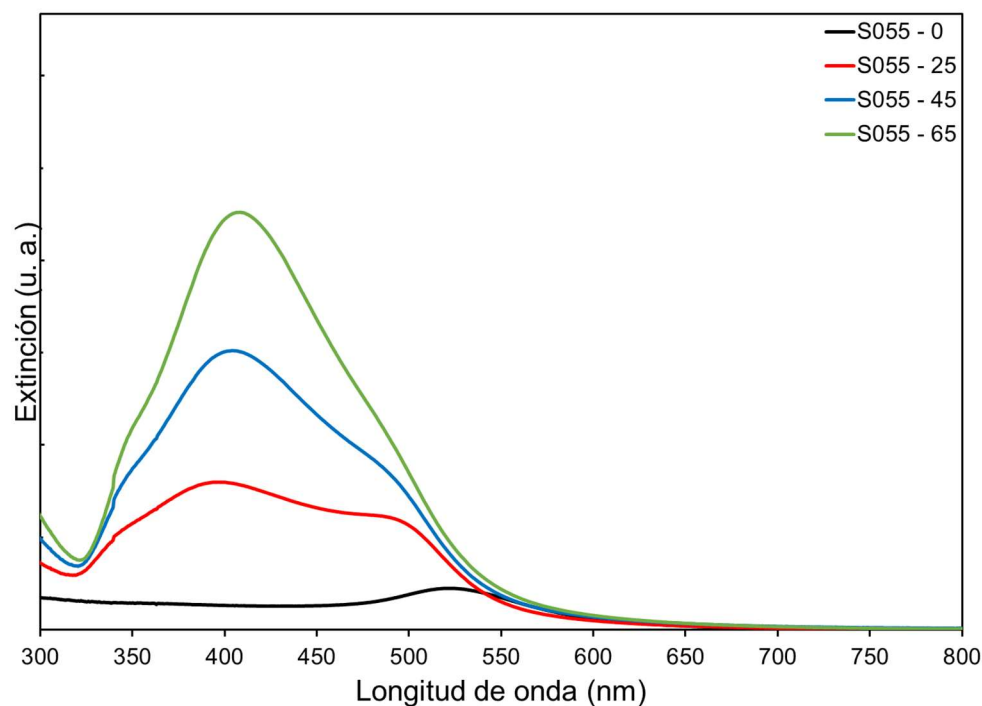


Figura 16. Espectro de extinción de nanopartículas bimetálicas S055.

Se observa que la señal a 524 nm que tenían las nanoesferas de oro se desplaza hacia el azul conforme la cantidad de plata aumenta, mientras que una nueva señal aparece a 393 nm, la cual se desplaza hacia el rojo. De acuerdo con Peña-Rodriguez [60], este comportamiento es característico de la morfología núcleo-coraza, pues de tratarse de una mezcla de nanopartículas se observaría solamente la adición de espectros sin el desplazamiento de las señales. Esto se debe a la formación de un plasmón híbrido.

Además, se obtuvieron imágenes de SEM de estas nanopartículas, la cuales se muestran en las Figuras 17 – 19. Primero, en la Figura 17, se muestran las nanopartículas S055 – 25, se calculó el tamaño de partícula, siendo éste de  $22.5 \pm 1.5$  nm. Se puede observar que las partículas están ligeramente alargadas, esto podría ser un indicativo de que el depósito de plata no está

siendo homogéneo sobre la superficie de las nanopartículas. Al incrementar la cantidad de plata se observa un incremento en el tamaño promedio de estas, como se muestra en la Figura 18, correspondiente a la muestra S055 – 45, se determinó un diámetro promedio de  $23.3 \pm 2.1$  nm.

Sin embargo, cuando la cantidad de plata es muy alta, muestra S055 – 65, se observa un ligero decremento en el diámetro de las partículas, siendo calculado en  $20.4 \pm 1.1$  nm mediante el análisis de la Figura 19. También se observa la presencia de más partículas ligeramente ovaladas. Esta disminución en el tamaño, además de la morfología ligeramente alargada se atribuye al crecimiento heterogéneo de la coraza de plata sobre la superficie de las nanopartículas en conjunto con la amplia distribución de tamaño de los núcleos de oro.

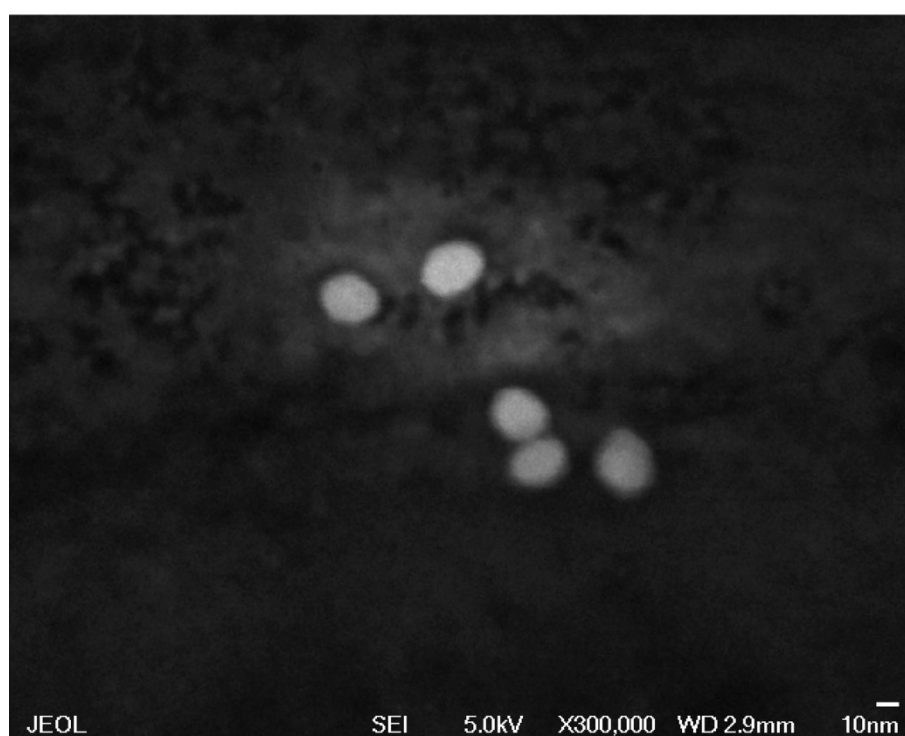
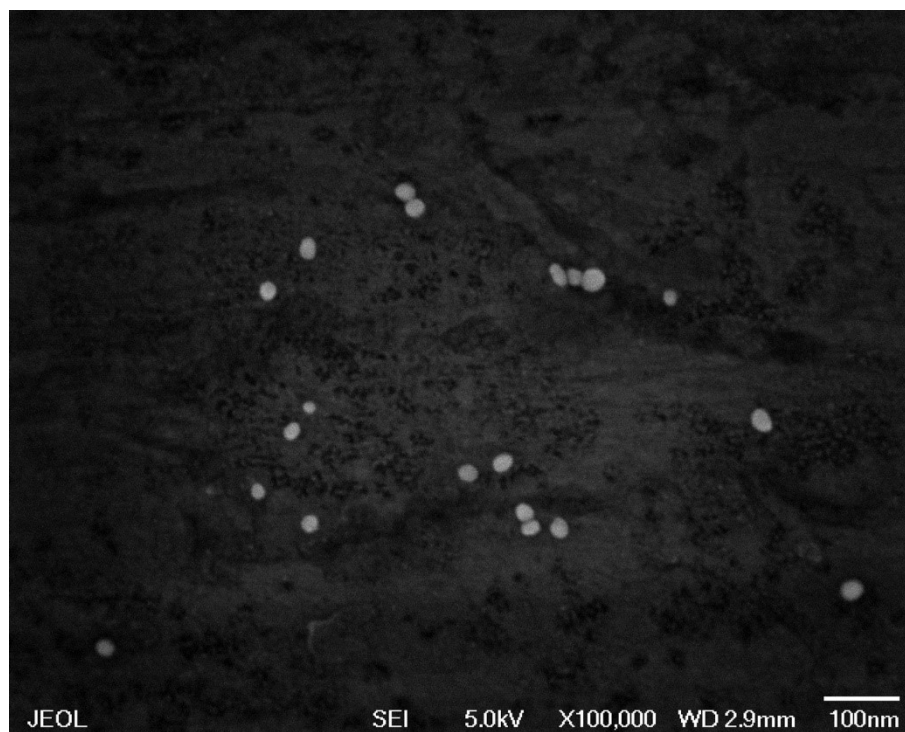


Figura 17. Imagen de SEM de S055 – 25.

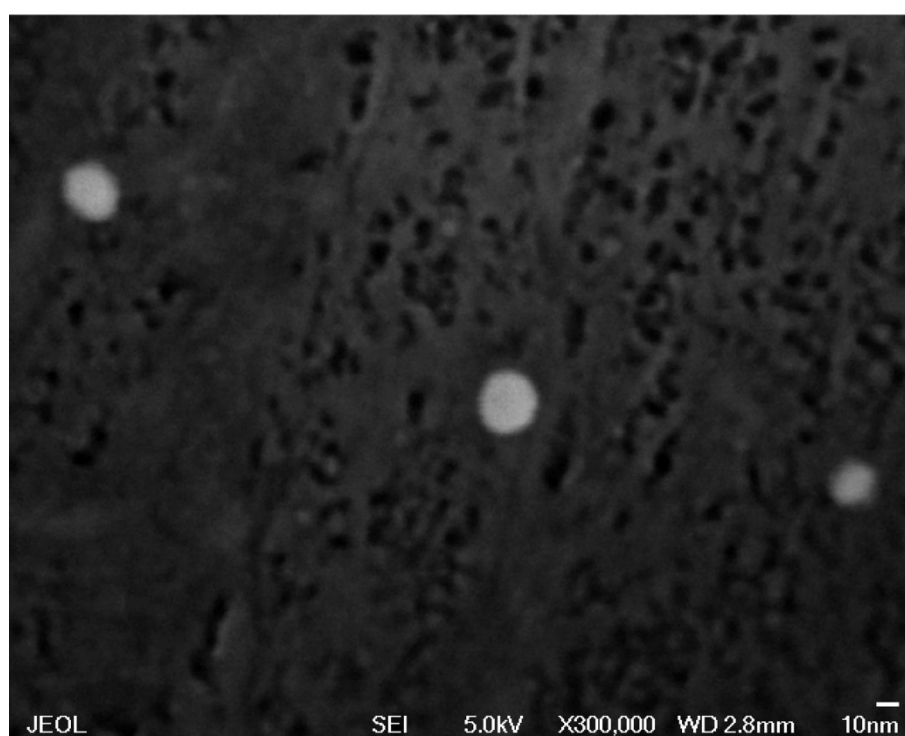
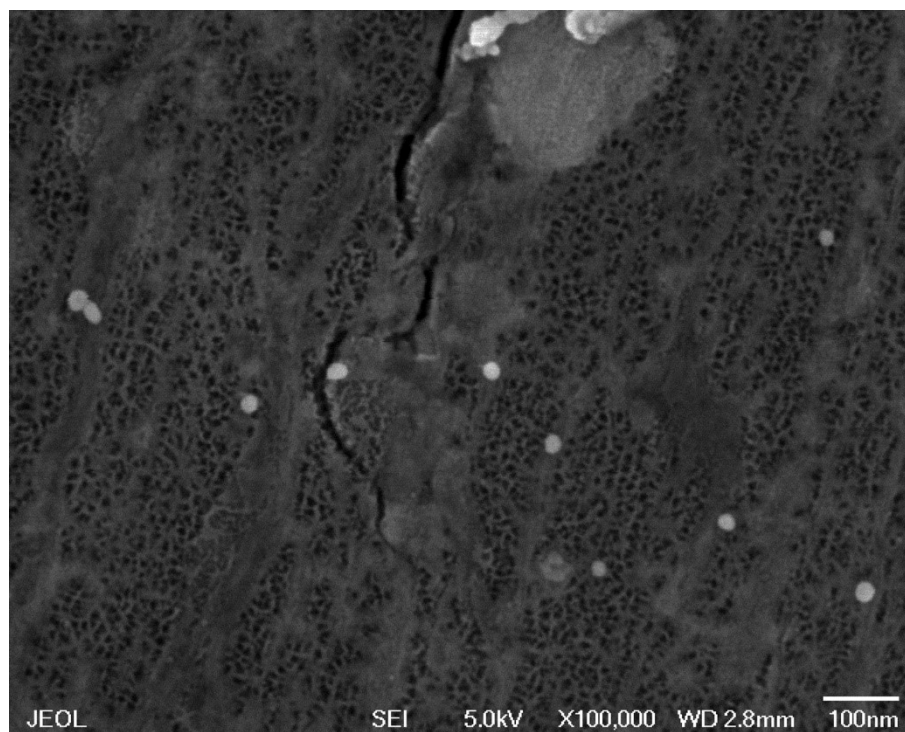


Figura 18. Imagen de SEM de S055 – 45.

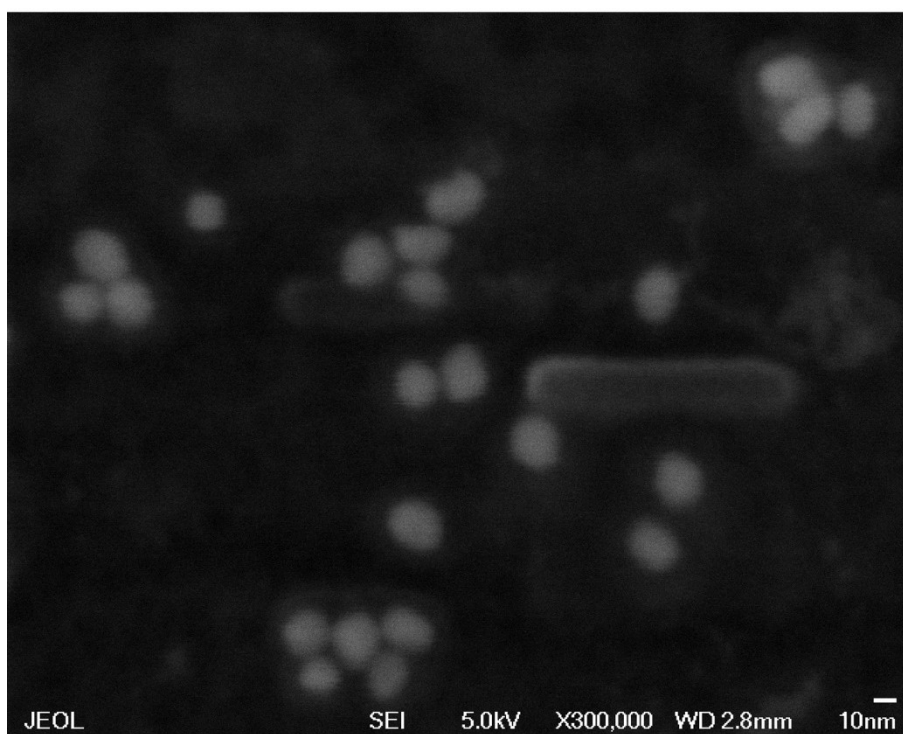
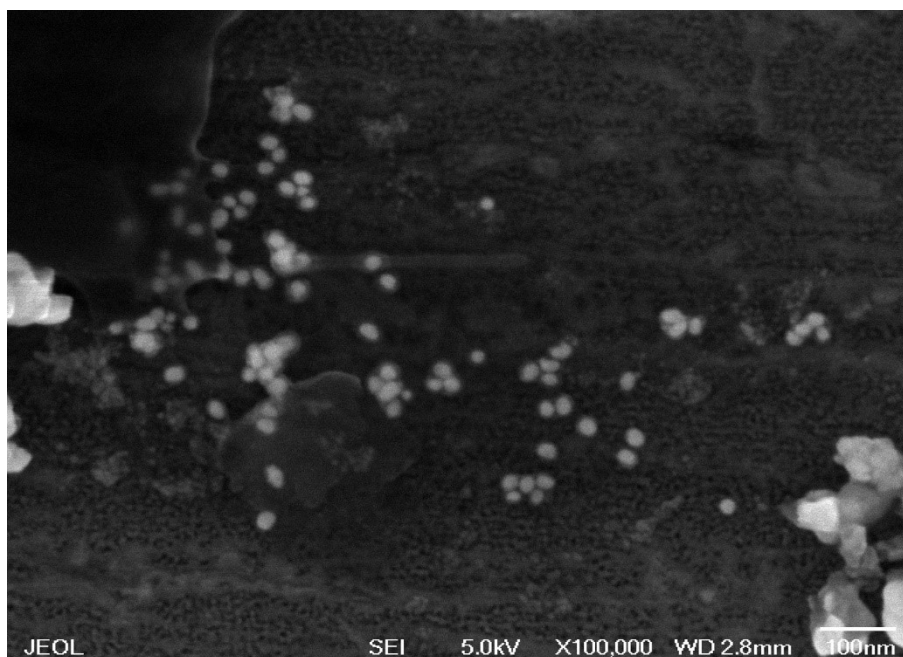


Figura 19. Imagen de SEM de S055 – 65.

Con el fin de mejorar la dispersión de las nanopartículas se decidió incrementar la concentración inicial de  $\text{Au}^{3+}$  durante la formación de núcleos, ya que esto podría ayudar a disminuir la distribución de tamaño [61].

#### 4.1.3 Núcleos de oro S100

Como ya se mencionó, con el fin de disminuir la distribución de tamaño se incrementó la concentración inicial de oro inicial: en lugar de añadir 55  $\mu\text{L}$  de  $\text{HAuCl}_4$ , se añadieron 100  $\mu\text{L}$ . La concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  se mantuvo constante. Los valores de X se muestran en la Tabla III.

TABLA III.  
VALORES DE X PARA SÍNTESIS S100

Valor X para S100 en $\mu\text{L}$ (relación Ag/Au)	
0 (0)	62 (2.48)
12 (0.48)	75 (3)
25 (1)	100 (4)
50 (2)	150 (6)

El espectro de extinción se muestra en la Figura 20, se observa una mayor intensidad en la banda correspondiente a la LSPR de las nanopartículas de oro respecto a la muestra S055, además el máximo de dicha banda se ubica en 521 nm, de acuerdo con la Ecuación 8, se estima un tamaño de 14.5 nm, menor al de la síntesis anterior.

Otro punto por resaltar es que la banda de la LSPR es más angosta, lo que podría ser indicativo de una menor distribución menor de tamaño de partícula [61].

Para corroborar o refutar esta información se obtuvieron las micrografías de la Figura 21. De ellas se obtuvo el tamaño por análisis de imagen, siendo éste de  $14.8 \pm 0.7$  nm, confirmando lo estimado por UV-Vis y teniendo gran correspondencia con lo obtenido por la Ecuación 8.

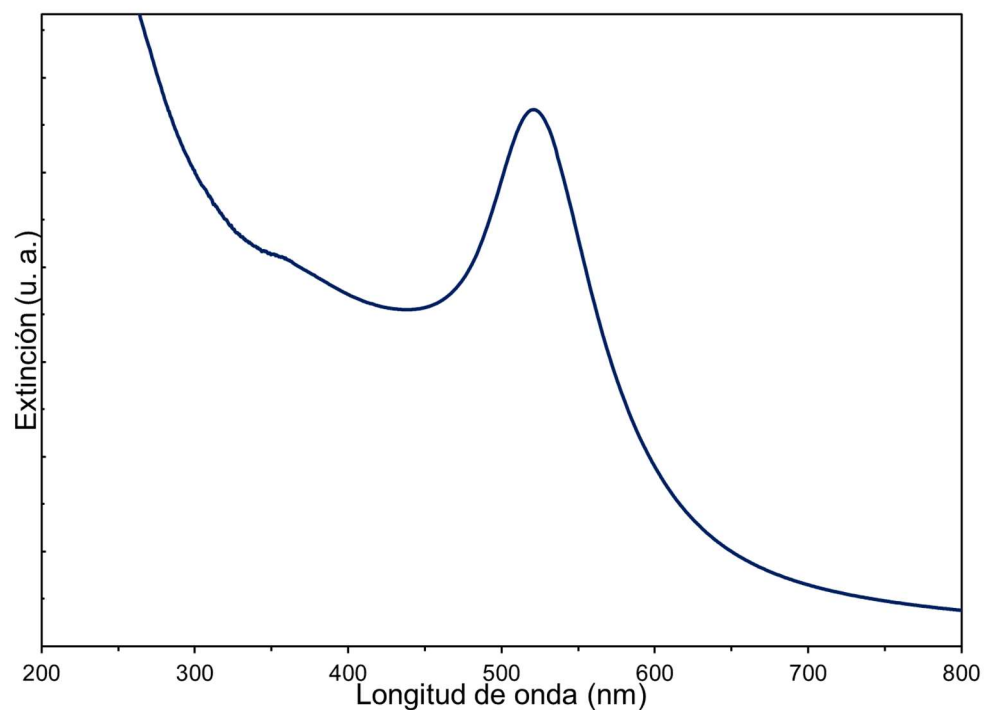


Figura 20. Espectro de extinción de nanoesferas de oro S100.



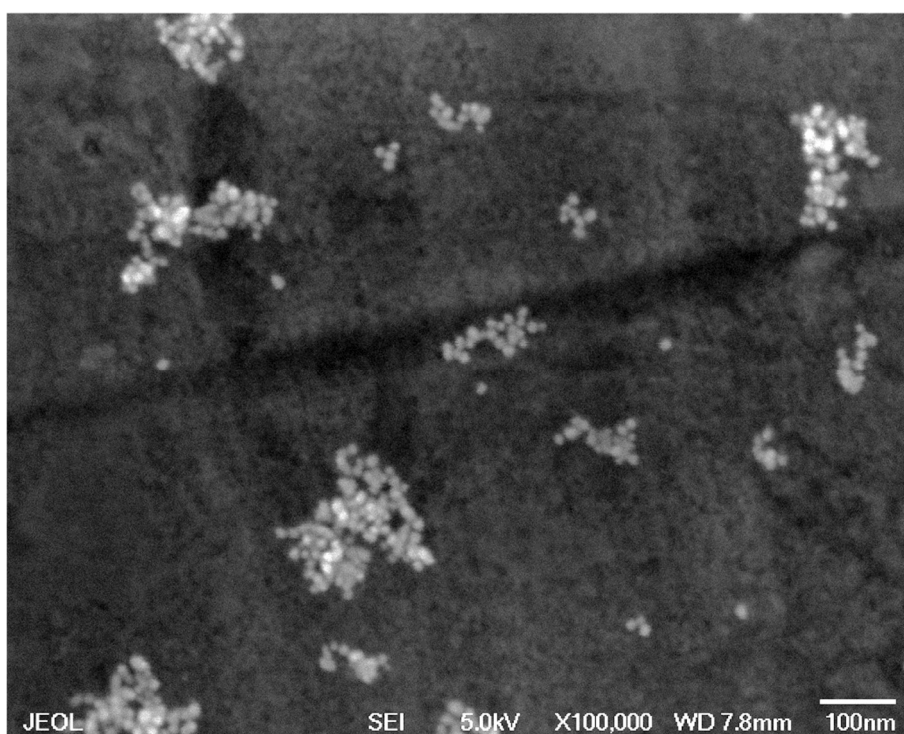
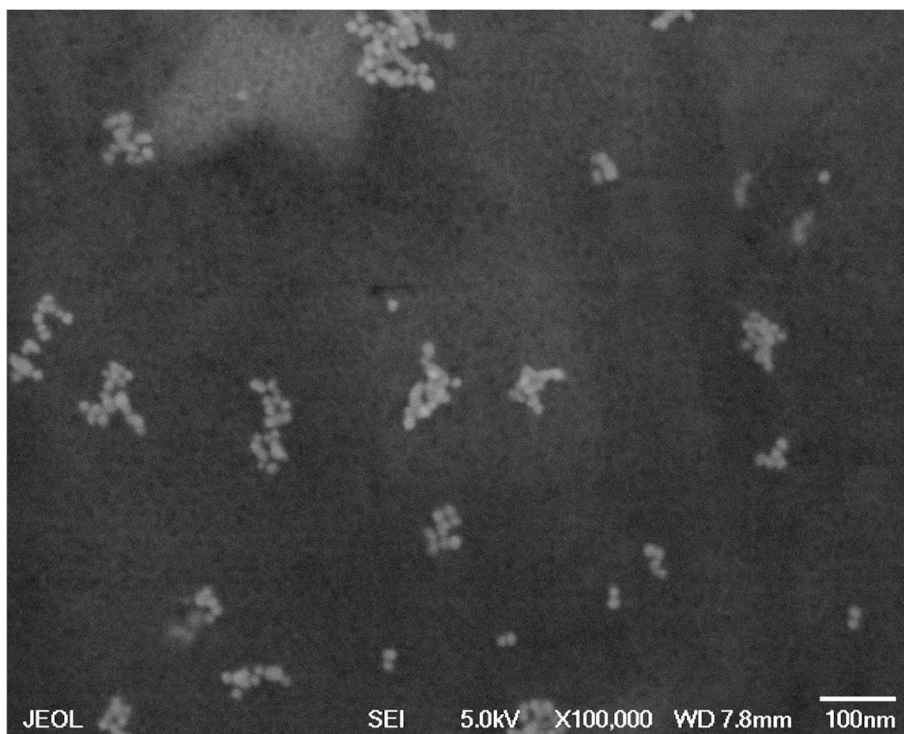


Figura 21. Imágenes de SEM de nanoesferas de oro S100.

#### 4.1.4 Nanopartículas bimetálicas S100

Se procedió a realizar la reducción de plata sobre la superficie de las nanopartículas. Al igual que con la síntesis utilizando núcleos S055, se dejó madurar las suspensiones por 24 h antes de obtener los espectros que se muestran en la Figura 22. Durante la adición de  $\text{AgNO}_3$  se observó un ligero cambio de color de la suspensión de nanopartículas, esto se debe a la susceptibilidad de la LSPR al estar en presencia de iones como plata [62].

El comportamiento descrito por Peña-Rodríguez se conserva, donde la señal a 521 nm se desplaza hacia el azul mientras una nueva señal cercana a ~400 nm aparece y se desplaza hacia el rojo conforme la cantidad de plata aumenta.

Posteriormente se obtuvieron las micrografías de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas que se muestran en las Figuras 23 a 25, las cuales corresponden a las muestras S100 – 12, S100 – 25 y S100 – 50, en orden. Las muestras fueron seleccionadas debido a que presentan las mayores diferencias en cuanto a su espectro de extinción.

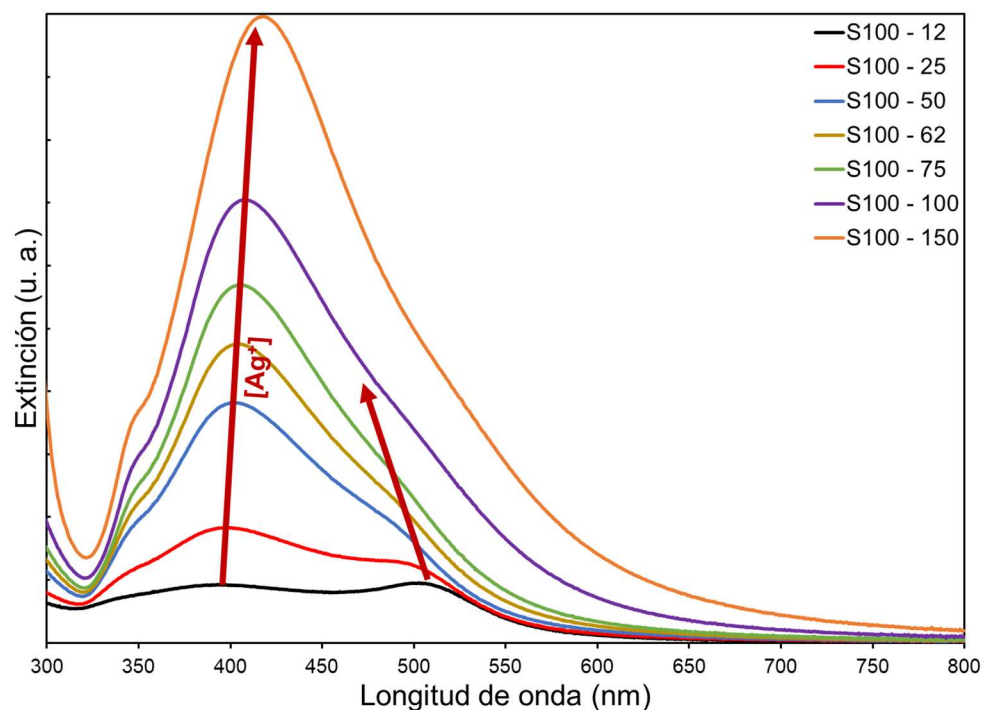


Figura 22. Espectro de extinción de nanopartículas bimetálicas S100.

En la Figura 23 se puede observar una colección de distintos tamaños fácilmente distinguibles entre sí. Se estimó el diámetro promedio en  $20.3 \pm 3.9$  nm mediante análisis de imagen.

El cambio drástico en la distribución de tamaño se atribuye a que los átomos de plata no se depositan de manera uniforme en todas las partículas, además, El cambio drástico en el tamaño promedio se atribuye a la poca cantidad de partículas que fueron posibles analizar.

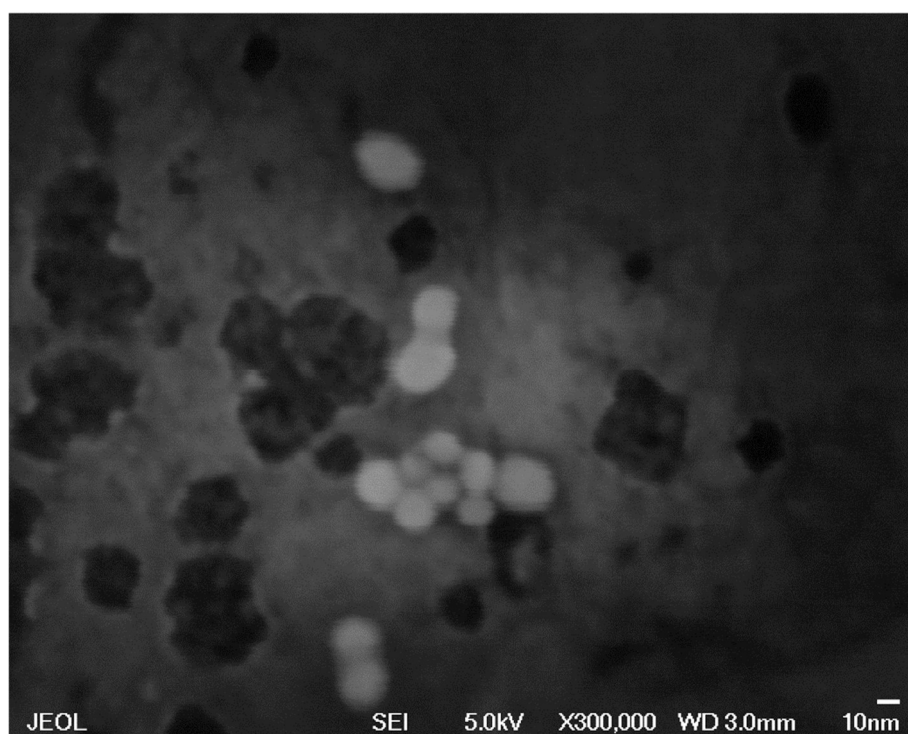
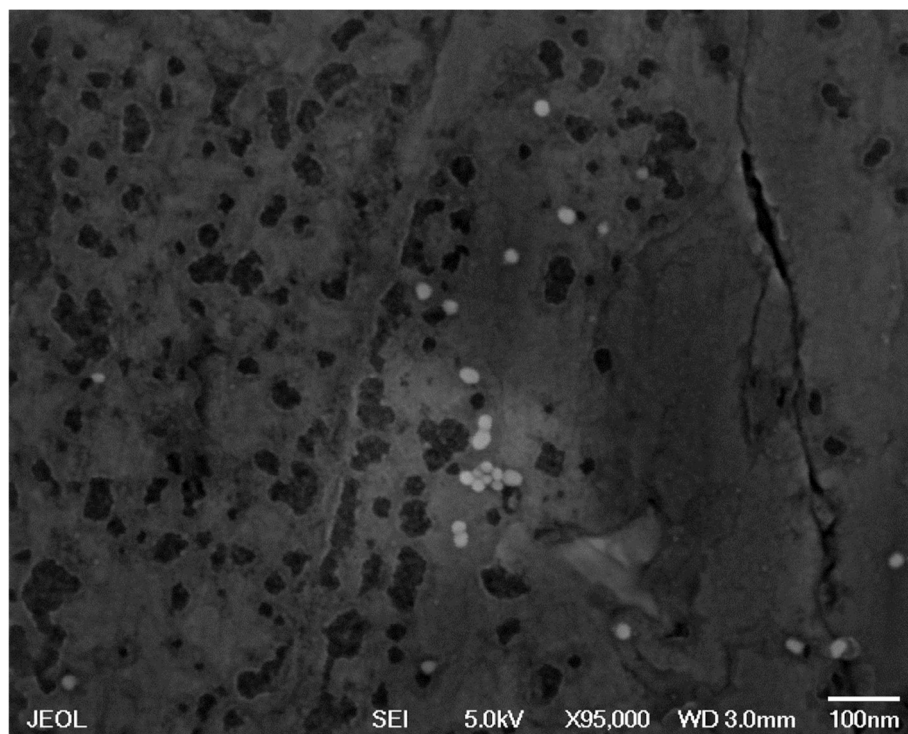


Figura 23. Imagen de SEM de S100 – 12.

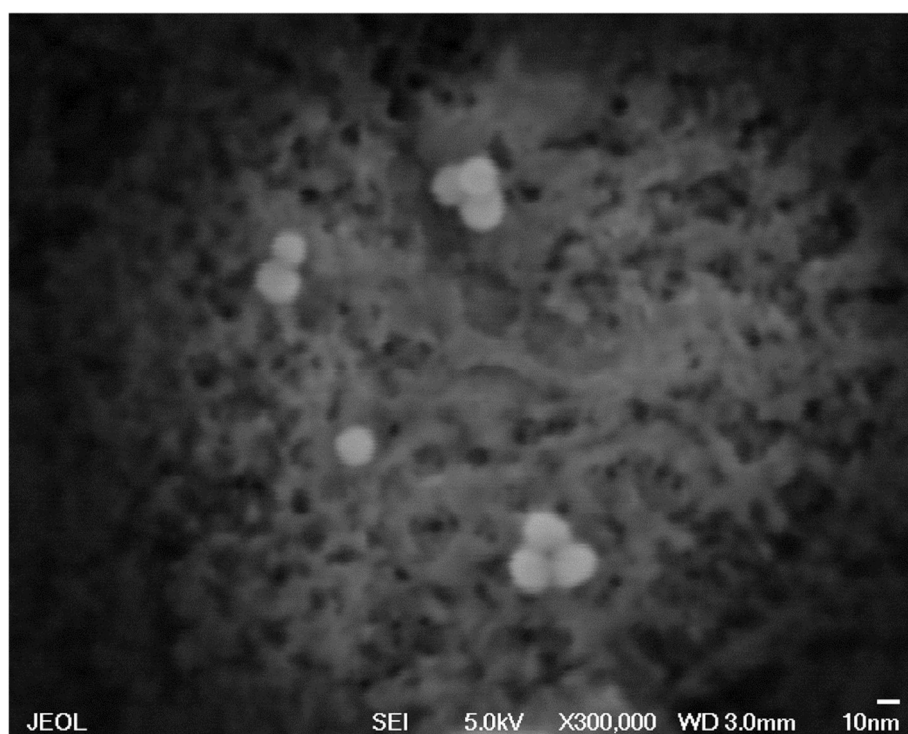
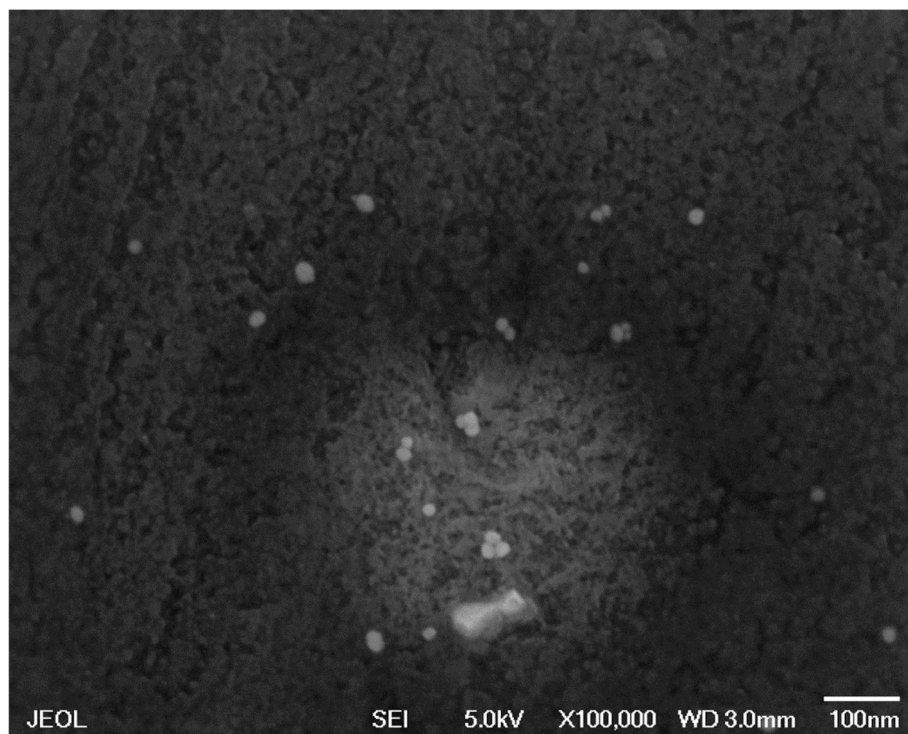


Figura 24. Imagen de SEM de S100 – 25

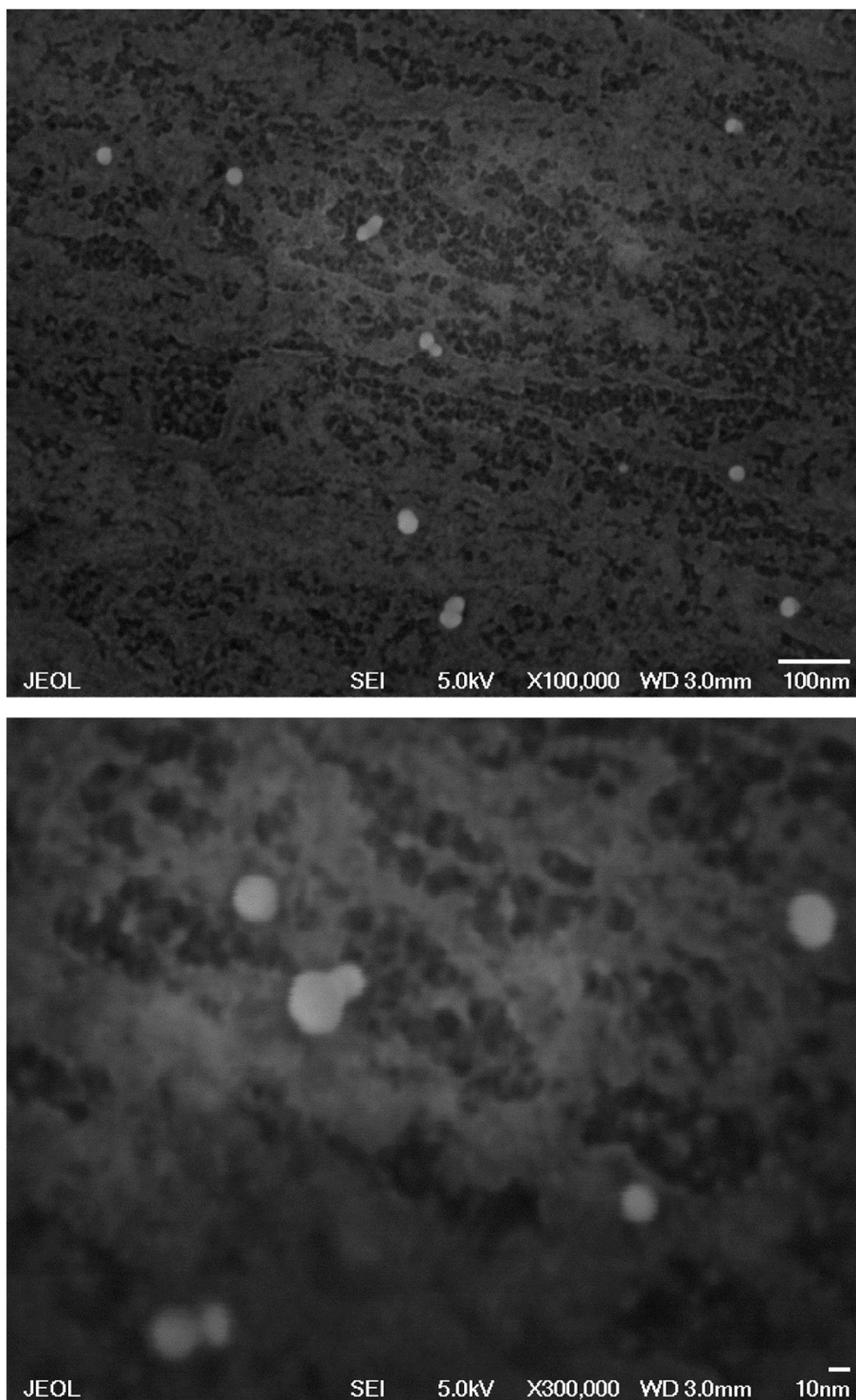


Figura 25. Imagen de SEM de S100 – 50.

En la Figura 24 se muestra la micrografía de la muestra S100 – 25, con un diámetro calculado de  $18.8 \pm 1.2$  nm, si bien el diámetro promedio es menor



que el calculado para la muestra S100 – 12, se observa una distribución de tamaño de partícula menor, esto se atribuye a que los cambios de diámetro que se producen por la adición de átomos de plata al núcleo original de oro son más notorios en partículas pequeñas que en partículas grandes.

Por último, se calculó el diámetro de las partículas de la muestra S100 – 50, cuya micrografía se presenta en la Figura 25; siendo éste de  $19.8 \pm 2.1$  nm, siendo mayor que la muestra S100 – 25. La Figura 26 muestra una gráfica de la variación del tamaño de partícula respecto a la relación molar Ag/Au.

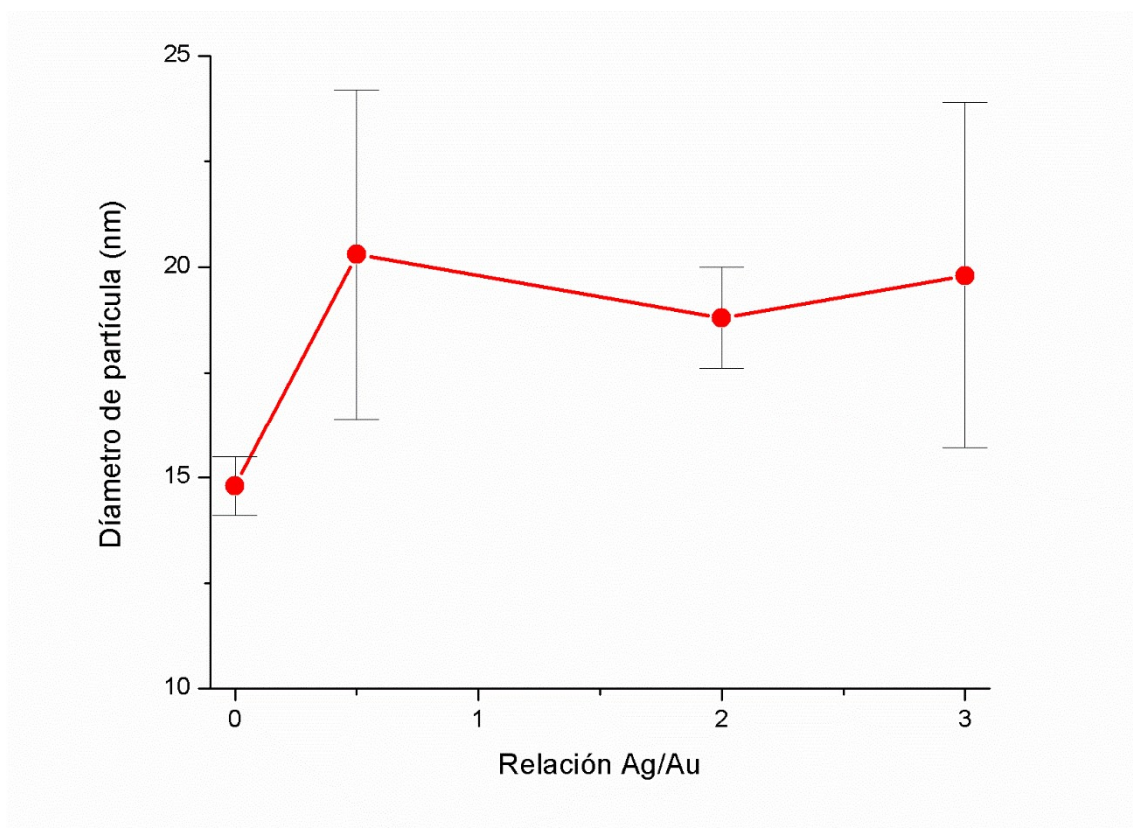


Figura 26. Variación de diámetro de partículas respecto a relación Ag/Au.

Para descartar la posibilidad de la obtención de mezclas de nanopartículas en lugar de la obtención de nanopartículas bimetálicas se realizaron dos

pruebas, la primera de ellas fue un análisis de espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) y el otro fue la realización de una mezcla de nanopartículas.

Los resultados de EDS se muestran en la Figura 27, se analizó un cúmulo de partículas de la muestra S100 – 50, de acuerdo con el espectro de EDS, Figura 25b), se encuentra presentes los elementos Al, C, O, Au y Ag solamente. El Al es debido al sustrato sobre el cuál se encuentra la muestra, por su parte, C y O son debido a residuos de la síntesis de las nanopartículas.

También se realizó el mapeo de los elementos, la Figura 28 muestra estos resultados. Se destaca que tanto la plata como el oro se encuentran dispersos de la misma forma sobre el cúmulo, lo que soporta la hipótesis de que se tratan de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo coraza, ya que de tratarse de una mezcla se esperaría más concentración de un elemento que de otro en determinadas zonas.



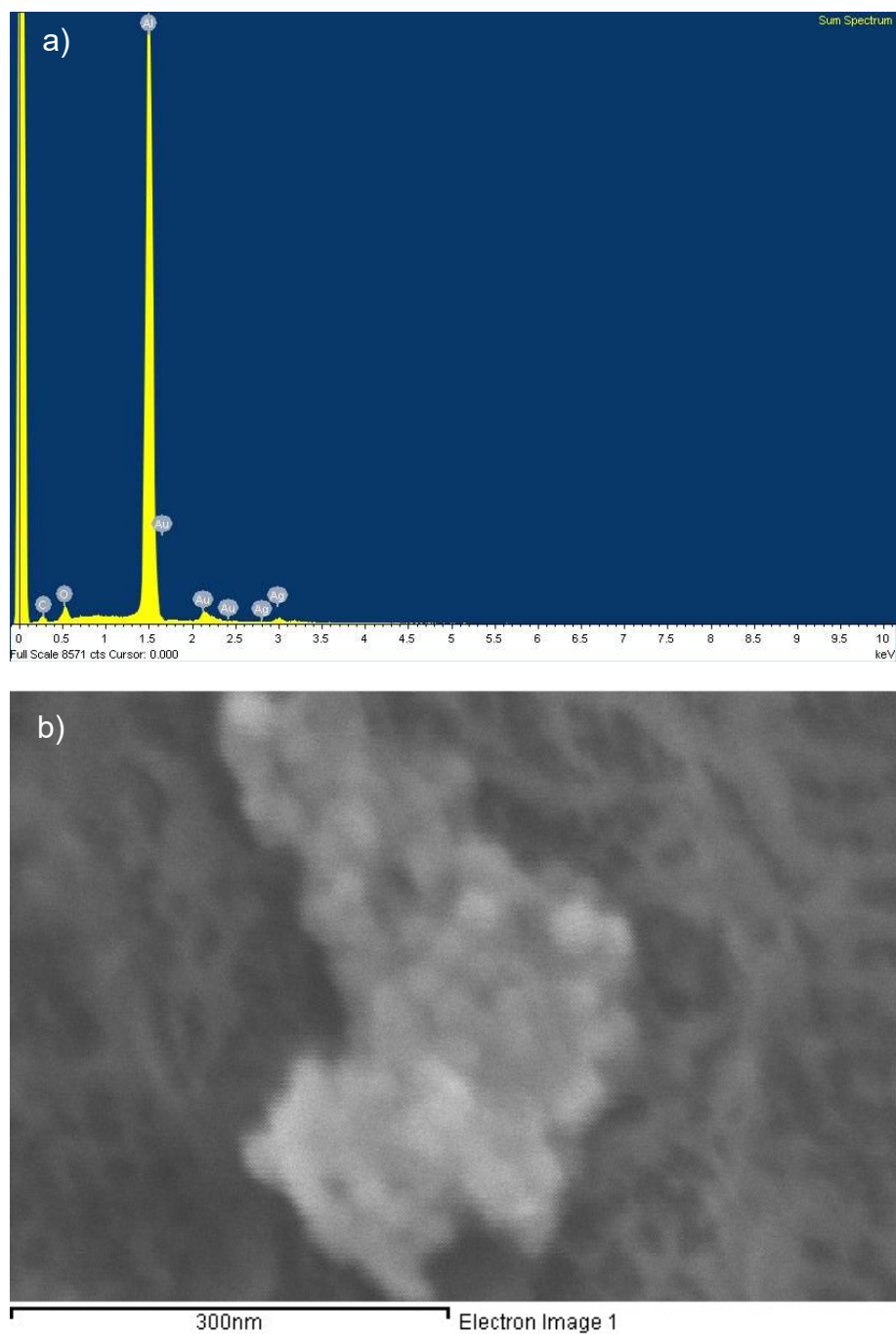


Figura 27. a) Espectro de EDS sobre b) un cúmulo de nanopartículas bimetálicas.

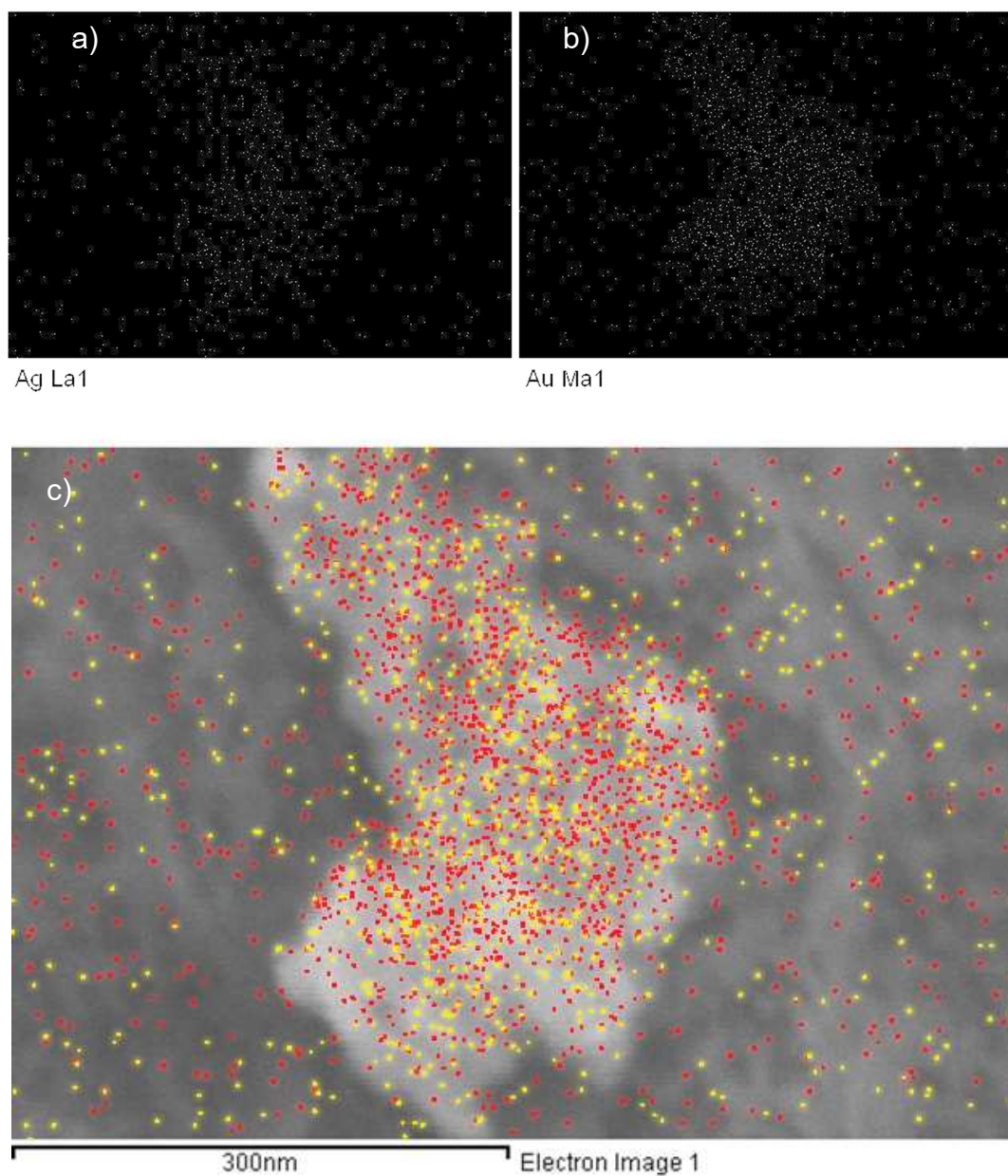


Figura 28. Mapeo de a) Ag y b) Au y su c) superposición sobre la imagen de estudio.

Por último, los espectros de extinción de la mezcla de partículas se muestran en la Figura 29. Se sintetizaron nanopartículas de plata por el método de reducción con borohidruro [63], esto es añadiendo 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaBH}_4$  10 mM a 10 mL de una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$  1.5 mM, y se añadieron en

cantidades molares similares a las empleadas en la síntesis de las nanopartículas bimetálicas. Como se observa en la figura, no hay cambios apreciables en la forma del espectro, sino hasta añadido un exceso significativo (utilizando 8 mL directos de la síntesis en lugar de agua) se logra observar un cambio en el espectro, sin embargo, el corrimiento de la señal en  $\sim 520$  nm no sufre cambio alguno.

Con ayuda de estos resultados se descarta la posibilidad de la obtención de una mezcla de nanopartículas, por lo que se procedió al ensamblaje de los dispositivos utilizando las muestras S100 – 12, S100 – 25, S100 – 50 y una muestra sin adición de plata nombrada S100 – 0.

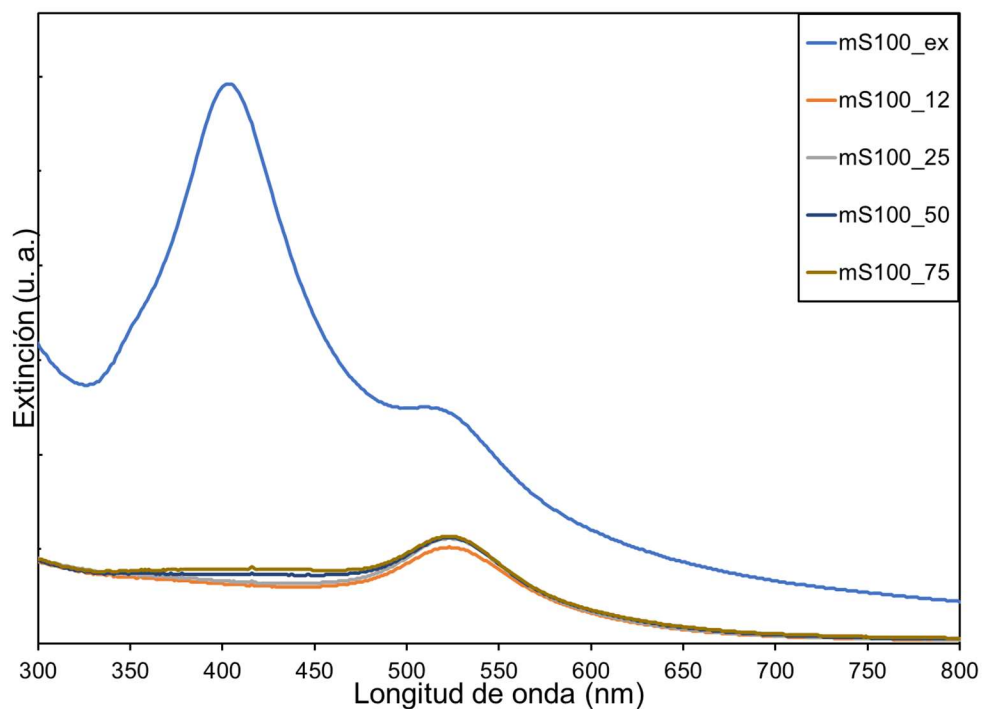


Figura 29.. Espectro de extinción de mezcla de nanopartículas de Au y de Ag.

## 4.2 Preparación y caracterización del dispositivo

Utilizando la metodología descrita en la sección 3.4 se obtuvo un primer dispositivo utilizando la arquitectura ITO|PEDOT:PSS|Alq3|GaIn, se obtuvo una curva densidad de corriente (J) contra potencial (V) que se muestra en la Figura 30. El dispositivo presentó un voltaje de encendido de aproximadamente 8 V, entrando en corto circuito a los 14 V aproximadamente,

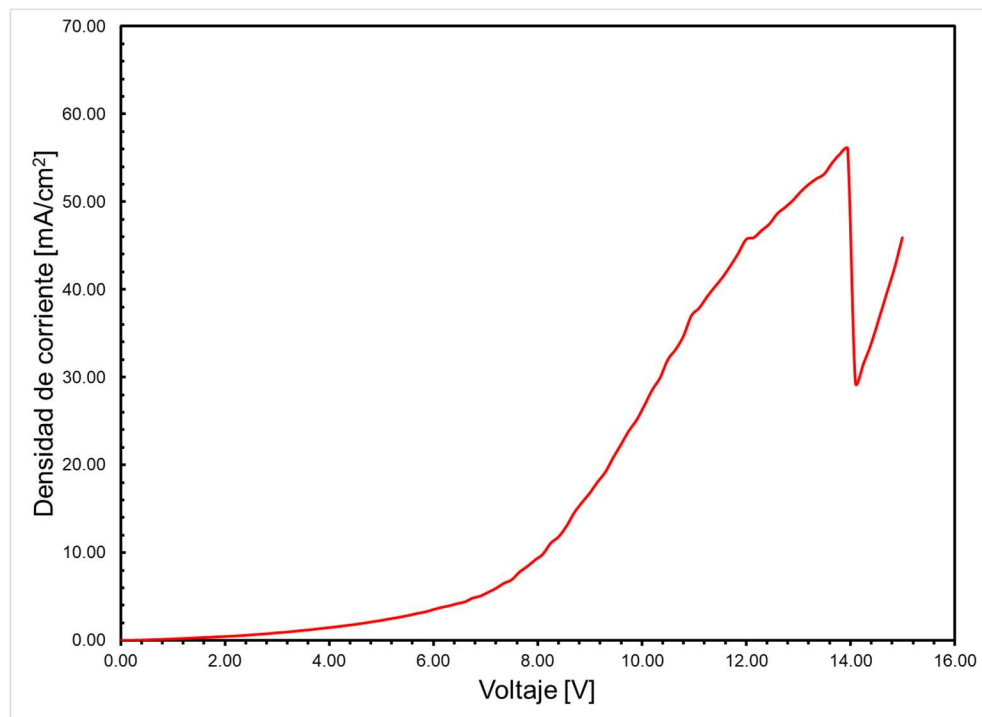


Figura 30. Curva J-V de OLED sin partículas añadidas.

Con esta información se procedió a cambiar la arquitectura a ITO|PEDOT:PSS|Alq3|PFN|FM con el fin de disminuir el voltaje de encendido y mejorar el desempeño, sin embargo no fue posible fabricar un dispositivo funcional. Se obtuvieron imágenes de AFM para estudiar las distintas capas del OLED e identificar los problemas.

La Figura 31 muestra las micrografías de la capa de PEDOT:PSS de las cuales se observa una capa homogénea de 36 nm y se calculó la rugosidad en 2.5 nm.

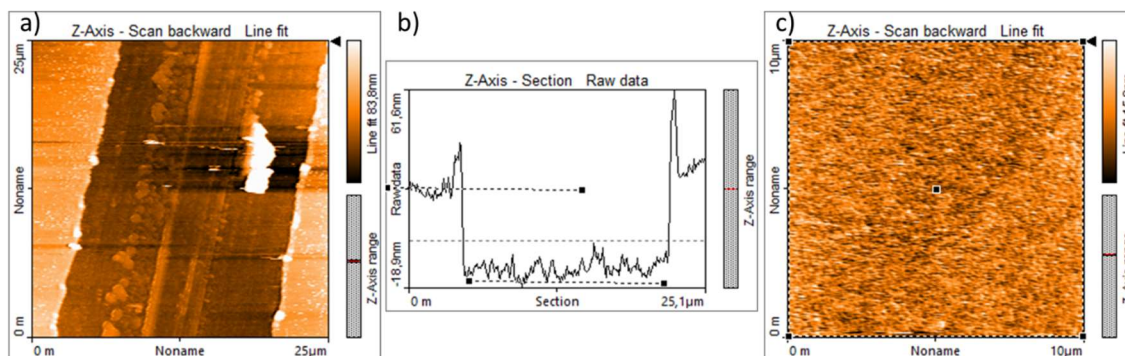


Figura 31. Imagen de AFM de PEDOT:PSS, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie.

Además, se obtuvieron las micrografías de la capa de Alq3, la cuales se muestran en la Figura 32. Se determinó un grosor de capa de 5 nm, se calculó la rugosidad en 10 nm además de observarse grande cúmulos de cristales de Alq3 por toda la superficie, a los cuales se les atribuye el no funcionamiento de los dispositivos con la arquitectura ITO|PEDOT:PSS|Alq3|PFN|FM dado que la capa de PFN podría propiciar que el circuito se cerrase en aquellas zonas donde no hay cristales de Alq3.

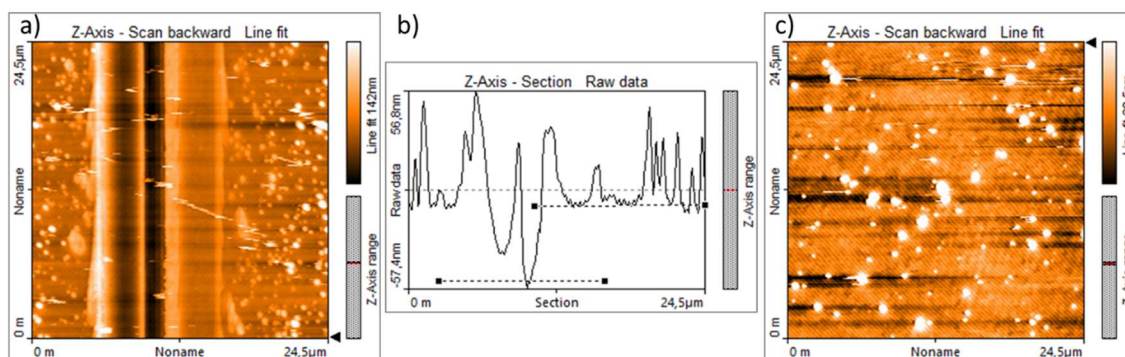


Figura 32. Imagen de AFM de PEDOT:PSS/Alq3, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie.

Con la información anterior se procedió a cambiar la capa activa por un material que fuese más sencillo de manipular por la técnica de *spin-coating*, siendo proporcionado el polímero R-432, cuya estructura se muestra en la Figura 12.

#### 4.2.1 R-432 como capa activa

Se obtuvo el espectro de absorción y de emisión de películas de R-432 con una longitud de onda de excitación, los cuales se muestran en las Figuras 33 y 34, respectivamente.

En el espectro de absorción se observa un máximo a 420 nm, aproximadamente, por lo que se procedió a obtener el espectro de emisión con una longitud de onda cercana a este máximo.

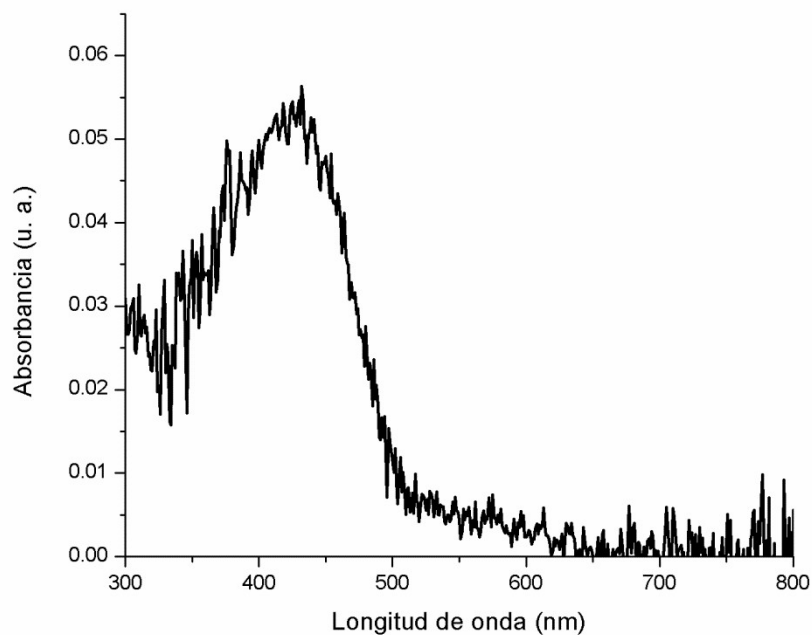


Figura 33. Espectro de absorción de película de R-432.

En el espectro de emisión se observan dos señales de emisión en 520 y 553 nm, correspondiente con una emisión verde amarillenta, lo que vuelve al polímero un candidato para ser utilizado en conjunto con las nanopartículas sintetizadas en este trabajo por la superposición de las bandas de emisión del polímero con la de extinción de las nanopartículas.

Se procedió a la fabricación de dispositivos con la arquitectura ITO|PEDOT:PSS+NP|R-432|PFN|FM.

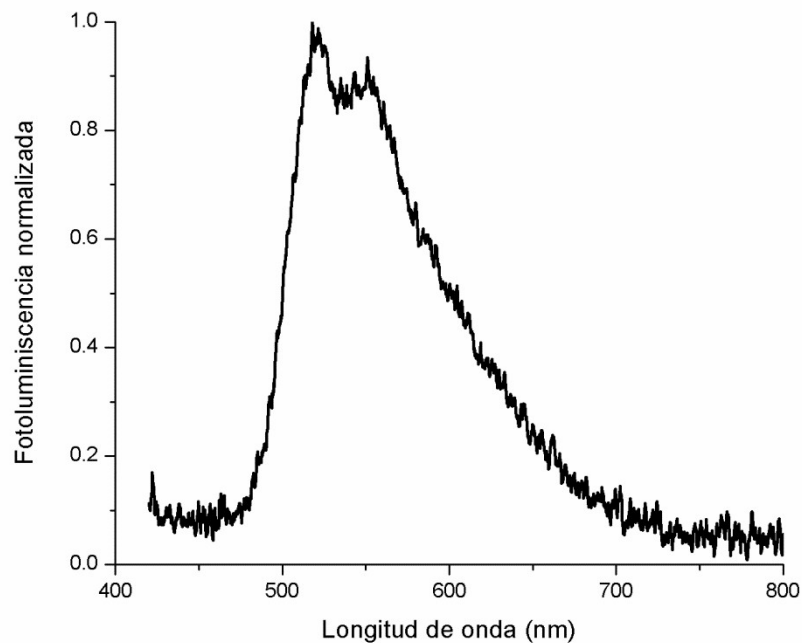


Figura 34. Espectro de emisión de R-432 excitado con 405 nm

En la Figura 35 se muestran las imágenes de SEM de las nanopartículas embebidas en la matriz de PEDOT:PSS, confirmando que la metodología propuesta permite la incorporación de ambos materiales. Se observa la presencia de cúmulos, así como partículas individuales dispersas por el material.

Posteriormente se depositó la capa de R-432 y se analizó por AFM, las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 36, se determinó un grosor de capa activa de 25 nm con una rugosidad de 1.7 nm.



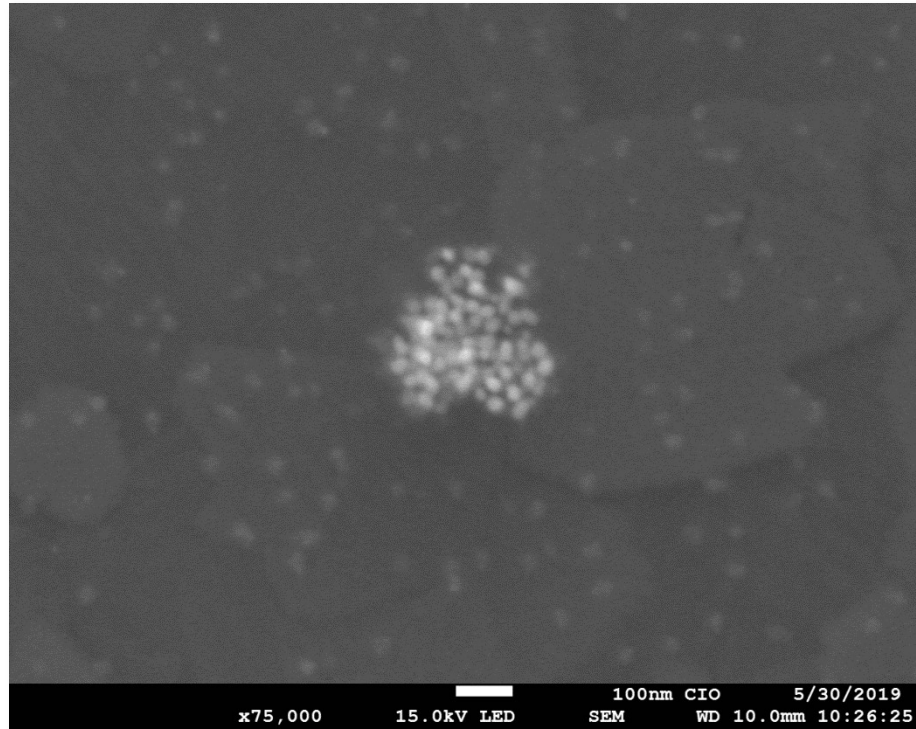


Figura 35. Imagen de SEM de nanopartículas bimetálicas embebidas en matriz de PEDOT:PSS depositado por spin-coating.

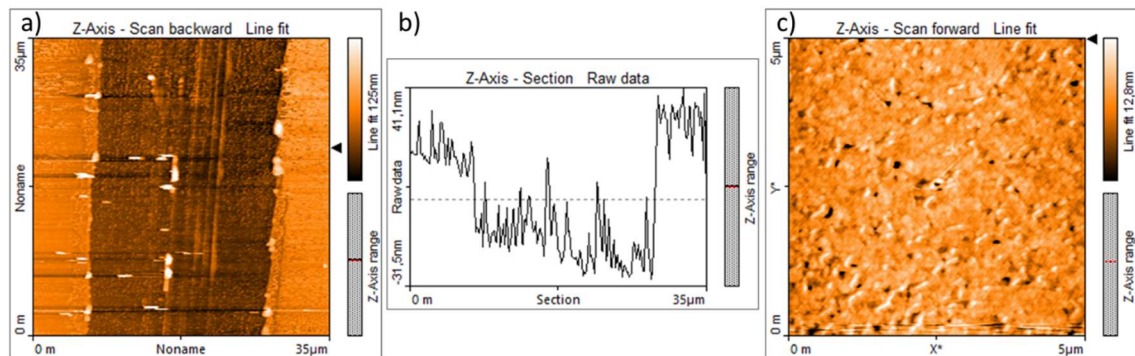


Figura 36. Imagen de AFM de PEDOT:PSS+NP|R-432, a) de un corte en la superficie, b) sección transversal sobre el corte y c) superficie.

Con esta información se procedió a la fabricación completa de los dispositivos, así como su caracterización. La Tabla IV resume la nomenclatura utilizada en las gráficas posteriores.

TABLA IV.

Etiquetas empleadas para gráficas de OLEDs.

Etiqueta	Nanopartículas empleadas	Comentarios
NP_00	S100_00	Nanopartículas solamente de oro
NP_12	S100_12	
NP_25	S100_25	
NP_62	S100_62	
NP_M	S100_0 + Ag NP	Mezcla de nanopartículas

Se obtuvieron las curvas J-V de los dispositivos, las cuales se presentan en la Figura 37. Se observa que la adición de nanopartículas de oro (NP\_00) no tiene un efecto significativo sobre el desempeño eléctrico del dispositivo, lo mismo para las nanopartículas bimetálicas con menor cantidad de plata añadida (NP\_12), sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de plata se observa un decremento en la densidad de corriente, siendo que esta tendencia se mantiene. La menor densidad de corriente se consiguió utilizando la mezcla de nanopartículas de oro y de plata (NP\_M). Esta tendencia a disminuir la densidad de corriente a medida que se incrementa la cantidad de plata en la muestra se atribuye a que la conductividad de plata permite reducir la resistencia de la capa transportadora de huecos, siendo PEDOT:PSS para estos dispositivos.

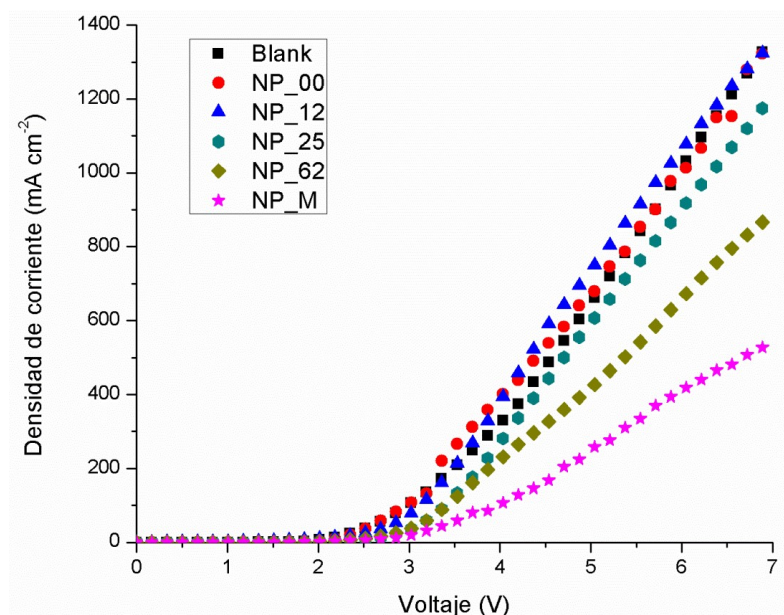


Figura 37. Curvas J-V de OLEDs con R-432 como capa activa.

También se obtuvieron las curvas L-V de los dispositivos fabricados las cuales se muestran en la Figura 38.

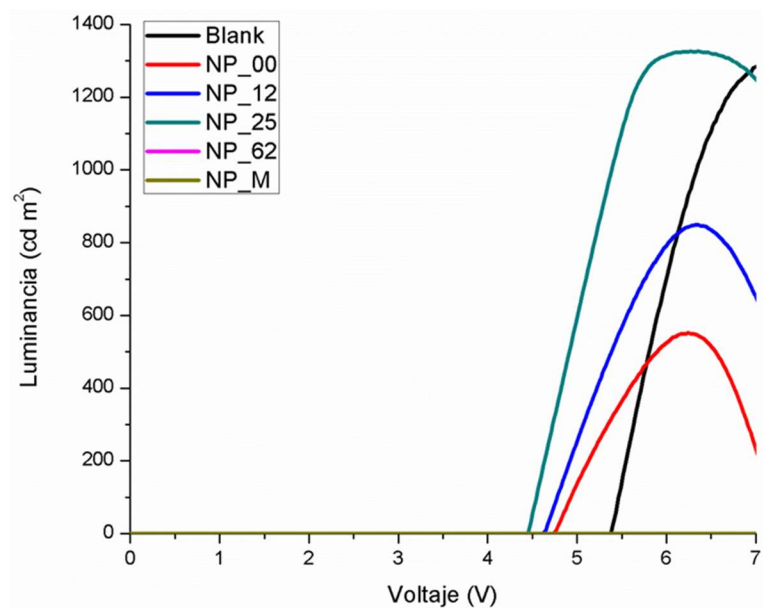


Figura 38. Curva L-V de OLEDs con R-432 como capa activa.

Se obtuvo un voltaje de encendido de 5.4 V para el dispositivo sin nanopartículas con una luminancia máxima de aproximadamente 1300 cd m<sup>2</sup>. Cuando son añadidas nanopartículas de oro se observa una caída significativa en la luminancia del dispositivo, sin embargo, también destaca un decremento en el voltaje de encendido, llegando a ser de 4.7 V y el máximo de emisión se consigue en 6 V aproximadamente. Al agregar la capa delgada de plata (NP\_12) se observa un incremento en la luminancia máxima respecto al dispositivo con solo nanopartículas de oro, pero aún menor que el dispositivo sin nanopartículas. También se observa que el voltaje de encendido disminuye un poco más hasta 4.6 V.

La disminución en la luminancia respecto al dispositivo sin nanopartículas se le atribuye a fenómenos de transferencia de energía entre R-432 y las nanopartículas en algunas zonas donde el grosor de la capa no es lo suficientemente grande para evitar este efecto. Por otro lado, el incremento entre la muestra con nanopartículas compuestas únicamente por oro y la muestra con plata se le atribuye al efecto de la formación de la coraza.

Al añadir aún más plata (NP\_25) se observa que el máximo de luminancia logra alcanzar el mismo que el dispositivo sin nanopartículas, pero a un voltaje menor, de 5.7 V, además de una disminución en el voltaje de encendido alcanzando 4.4 V.

Sin embargo, cuando la cantidad de plata en las nanopartículas es muy alta (NP\_62) no se observa que el dispositivo encienda, lo mismo para la mezcla de

nanopartículas, esto relacionado con las curvas J-V puede deberse a que la alta conductividad de la capa transportadora de huecos la convierte en una extensión del ánodo, reduciendo su desempeño, por lo que se esperaría que el dispositivo encienda a voltajes mayores.

Por último, se obtuvieron las curvas de eficiencia luminosa contra potencial, las cuales se presentan en la Figura 39.

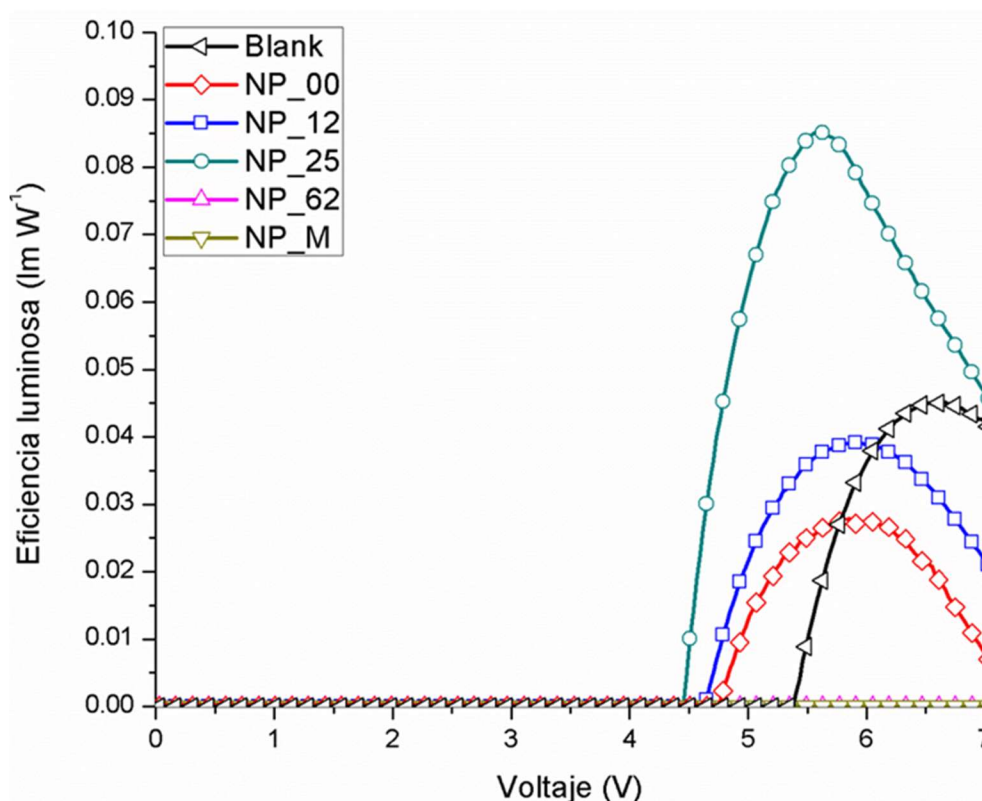


Figura 39. Curvas eficiencia luminosa - V de OLEDs con R-432 como capa activa.

Para todas las muestras que lograron encender se obtuvo el máximo de eficiencia por debajo de 7 V, y el dispositivo con nanopartículas NP\_25 es el que presenta la mejor eficiencia, de 0.9 lm W<sup>-1</sup>, a menor voltaje, por lo que se

concluye que la hipótesis se cumple al lograr duplicar la eficiencia del dispositivo sin nanopartículas y siendo esta mayor que el dispositivo con la mezcla de nanopartículas.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica y un diámetro de 18 nm mediante reducción térmica con citrato de sodio. Mientras que un incremento de la concentración inicial de  $\text{HAuCl}_4$  permite la obtención de partículas con diámetro de 14 nm

Se obtuvieron nanopartículas bimetálicas de oro y plata, con morfología tipo núcleo-coraza, mediante la reducción lenta de iones plata sobre la superficie de los núcleos de oro y sin la adición de surfactantes.

La obtención de esta morfología se pudo corroborar mediante los espectros de extinción de dichas nanopartículas, los cuales muestran un corrimiento hacia el azul se la señal a 520 nm y la aparición de una señal a 390 nm que se desplaza hacia el rojo a medida que incrementa la cantidad de plata. Así como imágenes de SEM y análisis de EDS, que muestran la conservación de la morfología esférica además de aumentos de tamaño y la presencia de ambos metales dispersos de igual forma en la estructura de las nanopartículas.

Es posible la obtención de dispositivos electroluminiscentes utilizando la arquitectura ITO|PEDOT:PSS|Alq3|GaIn mediante *spin-coating*. Sin embargo, la

elaboración de estos dispositivos por esta técnica es poco reproducible debido a la formación de cristales de Alq3. Lo cual fue evidenciado mediante AFM.

El polímero R-432 presenta propiedades electroluminiscentes lo cual lo hace un candidato viable para la obtención de dispositivos electroluminiscentes utilizando la arquitectura ITO|PEDOT:PSS|R-432|PFN|FM mediante *spin-coating*.

En los dispositivos OLED con arquitectura ITO|NP+PEDOT:PSS|R-432|PFN|FM se observó que a mayor cantidad de plata en las nanopartículas bimetálicas, se reduce la densidad de corriente de los OLED, debido al aumento de la conductividad de la capa de transportadora de huecos.

Además, la incorporación de nanopartículas con poca o nula cantidad de plata (S100\_00 y S100\_12) reduce la luminancia del dispositivo, así como el voltaje de encendido.

El dispositivo con nanopartículas S100\_25 incrementó la luminancia y redujo el voltaje de encendido respecto al OLED sin nanopartículas y duplicó la eficiencia luminosa del OLED al incorporar nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza.

Bajo la arquitectura propuesta, las nanopartículas tipo núcleo-coraza permiten un incremento en la eficiencia del dispositivo.



## REFERENCIAS

- [1] Central Intelligence Agency, «The World Factbook,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/fields/253rank.html#MX>. [Último acceso: 18 Febrero 2019].
- [2] I. E. Agency, WORLD ENERGY STATISTICS 2018, ORGANIZATION FOR ECONOMIC, 2018.
- [3] O. Ellabban, H. Abu-Rub y F. Blaabjerg, «Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 748-764, 1 11 2014.
- [4] G. Caldeón y J. Fraile Villarreal, Iluminación con tecnología LED, Ediciones Paraninfo, Ed., Ediciones Paraninfo, 2012.
- [5] V. C. Bender, T. B. Marchesan y J. M. Alonso, «Solid-State Lighting: A Concise Review of the State of the Art on LED and OLED Modeling,» *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 9, nº 2, pp. 6-16, 2015.
- [6] C. Kittel, «Semiconductor Crystals,» de *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 2004.
- [7] J. Singleton, Band theory and electronic properties of solids, Oxford University Press, 2014.
- [8] J. Ran, M. Jaroniec y S.-Z. Qiao, «Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: Achievements, Challenges, and

- Opportunities,» *Advanced Materials*, vol. 30, nº 7, p. 1704649, 2018.
- [9] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh y A. A. Al-Ghamdi, «Heterojunction Photocatalysts,» *Advanced Materials*, vol. 29, nº 20, pp. 1-20, 2017.
- [10] S. E. Root, S. Savagatrup, A. D. Printz, D. Rodriguez y D. J. Lipomi, «Mechanical Properties of Organic Semiconductors for Stretchable, Highly Flexible, and Mechanically Robust Electronics,» *Chemical Reviews*, vol. 117, nº 9, pp. 6467-6499, 2017.
- [11] K. Johnston, P. B. Corkum, M. Sivilis, D. M. Villeneuve, A. Y. Naumov, M. Taucer, G. Vampa, C. Ropers y A. Staudte, «Tailored semiconductors for high-harmonic optoelectronics,» *Science*, vol. 357, nº 6348, pp. 303-306, 2017.
- [12] J. Song, L. Xu, J. Li, J. Xue, Y. Dong, X. Li y H. Zeng, «Monolayer and Few-Layer All-Inorganic Perovskites as a New Family of Two-Dimensional Semiconductors for Printable Optoelectronic Devices,» *Advanced Materials*, pp. 4861-4869, 2016.
- [13] M. Kasha, H. R. Rawls y M. Ashraf El-Bayoumi, «The exciton model in molecular spectroscopy,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 11, nº 3-4, pp. 371-392, 2008.
- [14] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris y M. Bawendi, «Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states,» *Phys. Rev. B*, vol. 54, nº 7, pp. 4843-4856, 1996.
- [15] L. Chen, C. C. Lin, C. W. Yeh y R. S. Liu, «Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes,» *Materials*, vol. 3, nº 3, pp. 2172-2195, 2010.

- [16] E. F. Schubert, «Light-Emitting Diodes,» de *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, American Cancer Society, 2014, pp. 1-10.
- [17] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho y J. Cornil, «Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, nº 9, pp. 5804-5809, 2002.
- [18] A. Mishra y P. Bäuerle, «Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, nº 9, pp. 2020-2067, 2012.
- [19] B. Lüssem, M. Riede y K. Leo, «Doping of organic semiconductors,» *physica status solidi (a)*, vol. 210, nº 1, pp. 9-43, 2013.
- [20] T. Kaji, S. Entani, S. Ikeda y K. Saiki, «Origin of Carrier Types in Intrinsic Organic Semiconductors,» *Advanced Materials*, vol. 20, nº 11, pp. 2084-2089, 2008.
- [21] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers y M. E. Gershenson, «Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, nº 8, p. 86602, 2004.
- [22] M. E. Gershenson, V. Podzorov y A. F. Morpurgo, «Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, nº 3, pp. 973-989, 9 2006.
- [23] M. Pope, H. P. Kallmann y P. Magnante, «Electroluminescence in organic crystals,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, nº 8, pp. 2042-2043, 1963.

- [24] C. W. Tang y S. A. Vanslyke, «Organic electroluminescent diodes,» *Applied Physics Letters*, vol. 51, nº 12, pp. 913-915, 1987.
- [25] M. Kasha, «Characterization of electronic transitions in complex molecules,» *Discussions of the Faraday Society*, vol. 9, nº 0, pp. 14-19, 1950.
- [26] R. A. Marcus y N. Sutin, «Electron transfers in chemistry and biology,» *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, vol. 811, nº 3, pp. 265-322, 1985.
- [27] J. Li, S. G. R. Bade, X. Shan y Z. Yu, «Single-Layer Light-Emitting Diodes Using Organometal Halide Perovskite/Poly(ethylene oxide) Composite Thin Films,» *Advanced Materials*, vol. 27, nº 35, pp. 5196-5202, 2015.
- [28] D. Di, L. Yang, J. M. Richter, L. Meraldi, R. M. Altamimi, A. Y. Alyamani, D. Credgington, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll y R. H. Friend, «Efficient Triplet Exciton Fusion in Molecularly Doped Polymer Light-Emitting Diodes,» *Advanced Materials*, vol. 29, nº 13, 2017.
- [29] F. Lombeck, D. Di, L. Yang, L. Meraldi, S. Athanasopoulos, D. Credgington, M. Sommer y R. H. Friend, «PCDTBT: From Polymer Photovoltaics to Light-Emitting Diodes by Side-Chain-Controlled Luminescence,» *Macromolecules*, vol. 49, nº 24, pp. 9382-9387, 2016.
- [30] G. M. Farinola y R. Ragni, «Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, nº 7, pp. 3467-3482, 2011.
- [31] L. Hou, G. Dong, J. Qiao, L. Duan, D. Zhang, Y. Qiu, T.-W. Lee y L. Wang, «Solution processable small molecules for organic light-emitting

- diodes,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, nº 31, p. 6392, 2010.
- [32] T. Yu, L. Liu, Z. Xie y Y. Ma, «Progress in small-molecule luminescent materials for organic light-emitting diodes,» *Science China Chemistry*, vol. 58, nº 6, pp. 907-915, 6 2015.
- [33] L. Duan, L. Hou, T. W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang y Y. Qiu, «Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, nº 31, pp. 6392-6407, 2010.
- [34] A. Curioni, M. Boero y W. Andreoni, «Alq3: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states,» *Chemical Physics Letters*, vol. 294, nº 4, pp. 263-271, 1998.
- [35] S. Dong, W. Wang, S. Yin, C. Li y J. Lu, «Theoretical studies on charge transport character and optional properties of Alq3 and its difluorinated derivatives,» *Synthetic Metals*, vol. 159, nº 5, pp. 385-390, 2009.
- [36] D. Z. Garbuzov, V. Bulović, P. E. Burrows y S. R. Forrest, «Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq3) thin films,» *Chemical Physics Letters*, vol. 249, nº 5, pp. 433-437, 1996.
- [37] K. A. Higginson, X.-M. Zhang y F. Papadimitrakopoulos, «Thermal and Morphological Effects on the Hydrolytic Stability of Aluminum Tris(8-hydroxyquinoline) (Alq3),» *Chemistry of Materials*, vol. 10, nº 4, pp. 1017-1020, 1998.
- [38] C. L. Bo, C. P. Cheng, Z. Q. You y C. P. Hsu, «Charge transport properties of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III): Why it is an electron transporter,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, nº 1, pp.

66-67, 2005.

- [39] M. Li, S. K. Cushing y N. Wu, «Plasmon-enhanced optical sensors: A review,» *Analyst*, vol. 140, nº 2, pp. 386-406, 2015.
- [40] Y. Ding, B. Yang, H. Liu, Z. Liu, X. Zhang, X. Zheng y Q. Liu, «FePt-Au ternary metallic nanoparticles with the enhanced peroxidase-like activity for ultrafast colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 259, pp. 775-783, 15 4 2018.
- [41] E. Priyadarshini y N. Pradhan, «Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 238, pp. 888-902, 1 1 2017.
- [42] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander y N. J. Halas, «Heterodimers: Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 2, pp. 819-832, 2010.
- [43] G. Singh, I. P. S. Kapoor y S. Dubey, «Bimetallic nanoalloys: Preparation, characterization and their catalytic activity,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, nº 2, pp. 270-274, 2009.
- [44] C. Lee, N. R. Kim, J. Koo, Y. J. Lee y H. M. Lee, «Cu-Ag core/shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics,» *Nanotechnology*, vol. 26, nº 45, p. 455601, 10 2015.
- [45] S. Ye y R. L. Carroll, «Design and Fabrication of Bimetallic Colloidal “Janus” Particles,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, nº 3, pp. 616-620, 2010.
- [46] K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H. C. Peng, D. Qin y Y. Xia, «Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications,» *Chemical Reviews*,

vol. 116, nº 18, pp. 10414-10472, 2016.

- [47] S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad y M. Sastry, «Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, nº 2, pp. 496-502, 15 7 2004.
- [48] S. Xu, B. Zhao, W. Xu y Y. Fan, «Preparation of Au-Ag coreshell nanoparticles and application of bimetallic sandwich in surface-enhanced Raman scattering (SERS),» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. %1 de %2257-258, pp. 313-317, 2005.
- [49] M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang y J. Dostalek, «Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: A Review,» *Plasmonics*, vol. 9, nº 4, pp. 781-799, 2014.
- [50] P. Anger, P. Bharadwaj y L. Novotny, «Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence,» *Physical Review Letters*, vol. 96, nº 11, pp. 3-6, 2006.
- [51] M. L. Tseng, B. H. Leu, P. Y. Li, K. S. Chung y H. P. Chiang, «Multi-Color Surface Plasmon-Enhanced Photoluminescence of Organic Dyes Using Annealed AgOx Thin Film,» *Plasmonics*, vol. 10, nº 6, pp. 1301-1305, 2015.
- [52] C. Y. Gao, Y. C. Chen, K. L. Chen y C. J. Huang, «Double surface plasmon enhanced organic light-emitting diodes by gold nanoparticles and silver nanoclusters,» *Applied Surface Science*, vol. 359, pp. 749-753, 2015.
- [53] P. J. Jesuraj, K. Jeganathan, M. Navaneethan y Y. Hayakawa, «Far-field and hole injection enhancement by noble metal nanoparticles in organic light emitting devices,» *Synthetic Metals*, vol. 211, nº December 2015, pp.

155-160, 2016.

- [54] C. Cho, H. Kang, S. W. Baek, T. Kim, C. Lee, B. J. Kim y J. Y. Lee, «Improved Internal Quantum Efficiency and Light-Extraction Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes via Synergistic Doping with Au and Ag Nanoparticles,» *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, nº 41, pp. 27911-27919, 2016.
- [55] J. B. Shin, S. W. Baek, S. M. Lee, M. Kim, J. Y. Lee y K. C. Choi, «Efficient green organic light-emitting diodes by plasmonic silver nanoparticles,» *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 28, nº 3, pp. 371-374, 2016.
- [56] P. Yuan, R. Ma, N. Gao, M. Garai y Q. H. Xu, «Plasmon coupling-enhanced two-photon photoluminescence of Au@Ag core-shell nanoparticles and applications in the nuclease assay,» *Nanoscale*, vol. 7, nº 22, pp. 10233-10239, 2015.
- [57] S. Link y M. A. El-Sayed, «Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, nº 21, pp. 4212-4217, 1999.
- [58] C. L. Nehl y J. H. Hafner, «Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, nº 21, pp. 2415-2419, 2008.
- [59] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard y D. G. Fernig, «Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra,» *Analytical Chemistry*, vol. 79, nº 11, pp. 4215-4221, 2007.
- [60] O. Peña-Rodríguez y U. Pal, «Au@Ag core-shell nanoparticles: Efficient all-plasmonic Fano-resonance generators,» *Nanoscale*, vol. 3, nº 9, pp.



3609-3612, 2011.

- [61] K. Zabetakis, W. E. Ghann, S. Kumar y M. C. Daniel, «Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold nanoparticles prepared by an extended Turkevich-Frens method,» *Gold Bulletin*, vol. 45, nº 4, pp. 203-211, 2012.
- [62] C.-Y. Lin, C.-J. Yu, Y.-H. Lin y W.-L. Tseng, «Colorimetric Sensing of Silver(I) and Mercury(II) Ions Based on an Assembly of Tween 20-Stabilized Gold Nanoparticles,» *Analytical Chemistry*, vol. 82, nº 16, pp. 6830-6837, 2010.
- [63] L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky y C. Boritz, «Synthesis and Study of Silver Nanoparticles,» *Journal of Chemical Education*, vol. 84, nº 2, p. 322, 2007.
- [64] M. Cölle y W. Brütting, «Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq3,» *physica status solidi (a)*, vol. 201, nº 6, pp. 1095-1115, 2004.